

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона
Національної академії наук України

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ОСАДЧУК СВІТЛАНА ОЛЕКСІЇВНА

УДК 620.193.2

ДИСЕРТАЦІЯ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ДАВАЧ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ ДЛЯ
ОЦІНЮВАННЯ КОРОЗИВНОСТІ АТМОСФЕРНОГО СЕРЕДОВИЩА

05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 С.О. Осадчук

Науковий керівник Ниркова Людмила Іванівна, кандидат хімічних наук

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

Осадчук С.О. Електрохімічний давач поляризаційного опору для оцінювання корозивності атмосферного середовища. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії. – Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, м. Київ, 2020.

Дисертація присвячена розробленню чутливого електрохімічного коповерхневого чотирипарного давача поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металоконструкцій в замкнутах об'ємах.

З аналізу літературних джерел відомо, що для моніторингу атмосферної корозії в промислових атмосферах застосовують давачі поляризаційного опору та резистивні. Мінімальні швидкості корозії, які здатні вимірювати ці давачі, становлять близько $5 \cdot 10^{-4}$ мм/рік. Однак, такі давачі не були адаптовані до контролю корозивності атмосфери в умовах захисту, коли як спосіб захисту застосовано зниження відносної вологості повітря і має місце градієнт температур між поверхнею металоконструкції та повітрям в період добового циклу.

За результатами проведених досліджень було показано, що метод поляризаційного опору дозволяє контролювати електродні процеси, які перебігають з малими швидкостями. Значний внесок у розвиток теоретичних основ та практичних положень зробили С. Вагнер, Б. Трауд, М. Стерн, А. Гірі, Л.І. Антропов, Ю.С. Герасименко, В.І. Сорокін. С.Г. Поляковим на основі дослідження тонкоплівкової корозії під мастильними матеріалами було теоретично обґрунтовано можливість застосування для цього методу давача з

коповерхневим розташуванням електродів. Однак, в умовах утворення тонких плівок вологи чутливість цього давача низька.

Ураховуючи зазначене вище визначено напрямок роботи – розроблення конструкцій надійних і чутливих давачів, які дозволять оцінити зміну корозивності атмосферного середовища в умовах зміни вологості і температури за наявності тонких плівок вологи, що є актуальним для контролю корозійного стану сталевих конструкцій в умовах їх захисту від атмосферної корозії.

Методом поляризаційних кривих, отриманих на сталі Ст3 в 3 % розчині NaCl, показано, що при моделюванні вологої та мокрої корозії контролюючою стадією є дифузія кисню до поверхні металу. На підставі визначення швидкості часткових електродних реакцій за значеннями граничних струмів відновлення кисню оцінено швидкість корозії. З'ясовано, що швидкість відновлення кисню за цих умов змінюється від 0,5 до 2,0 А/м². Це означає, що для визначення швидкості корозії ефективними можуть бути методи, що дозволяють вимірювати значення цієї величини менше ніж 2,0 А/м². Показано, що швидкість контролюючої стадії в значній мірі залежить від ступеня зволоження поверхні, а не тільки від градієнту концентрації кисню.

Доведено, що нахили Тафеля для шару вологи різної товщини на поверхні сталі Ст3 відрізняються незначно, як в об'ємі розчину (від 0,050 до 0,054 В), так і в тонких плівках (від 0,048 до 0,049 В). Це мало впливає на значення константи метода поляризаційного опору за цих умов (від 0,021 до 0,023 В), яка корелює з теоретичними даними для корозійних процесів з дифузійним контролем і дає можливість її застосування для умов тонкоплівкової корозії, а не тільки для об'єму електроліту.

Досліджено особливості перебігу корозійних процесів з дифузійним контролем в діапазоні температур від 24 до 70 °С при зміні відносної вологості від 100 до 75 %. Методом масометрії показано, що товщина плівки вологи зменшується від 45 до 0,6 мкм і стає максимальною за температур близько 50 °С.

Грунтуючись на теоретичних основах методу поляризаційного опору та ураховуючи результати досліджень особливостей перебігу корозійних процесів

при вологості повітря, наближеної до критичної, запропоновано методичний підхід до розроблення електрохімічних коповерхневих давачів поляризаційного опору, чутливих в умовах утворення фазових і адсорбційних плівок. Підвищення чутливості досягнуто шляхом зниження їх температурної інерційності (розміщенням чутливого елемента на теплопровідній основі), уточнення критичних параметрів та кількості електродних пар.

Розроблено електрохімічні коповерхневі давачі (однопарний та чотирипарний) для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металоконструкцій під час моніторингу ефективності захисту від атмосферної корозії. Зменшення товщини електродів і ширини електроізолюючого прошарку, розміщення електродів на пластині з анодованого алюмінію (для мінімізації температурної інерційності давача) підвищили чутливість однопарного давача в умовах утворення суцільних фазових плівок за вологості повітря близько 100 %. Зменшення товщини та ширини електродів, і збільшення кількості електродних пар, розміщення електродів на основі з анодованого алюмінію сприяло підвищенню чутливості чотирипарного давача в умовах утворення фазових та адсорбційних плівок води (вологість повітря наближена до критичної – 75 %).

Продемонстровано задовільне співпадіння результатів вимірювання швидкості корозії методами масометрії та поляризаційного опору за вологості 100 %.

Теоретично обгрунтовано застосування нової конструкції давача з коповерхневим розташуванням електродів в умовах зниження відносної вологості до значень, наближених до критичних. Встановлено, що чутливість давача в атмосферних умовах залежить не тільки від співвідношення ширини електродів та електроізолюючого прошарку, але і від кількості електродних пар, які входять до складу давача.

Визначено, що критерієм чутливості давачів при зниженні відносної вологості повітря до значень, наближених до критичних, є співвідношення ширини електродів до ширини електроізолюючого прошарку: при збільшенні

кількості електродних пар давача від 1 до 2 відношення збільшується в 1,75 разів, а від 2 до 4 – в 1,3. Подальше збільшення кількості електродних пар давача не буде сприяти суттєвому підвищенню його чутливості.

Показано, що оптимальна кількість електродних пар давача має бути чотири. Подальше збільшення кількості електродних пар недоцільно, оскільки сприятиме зменшенню частки поверхні достатньо щільного контакту чутливого елемента з основою та збільшить похибку вимірювання. Давач з чотирма електродними парами забезпечить визначення швидкості корозії в тонких плівках із похибкою вимірювання не більше 20 %.

За результатами досліджень атмосферної корозії із застосуванням методу поляризаційного опору за допомогою чотирипарного давача встановлено, що значення швидкості корозії в умовах відносної вологості від 75 до 100 % та температур від 24 до 70 °С, можуть змінюватися від мінімального $2,08 \cdot 10^{-5}$ до максимального 0,44 мм/рік залежно від температури поверхні. Виміряні струми, що відповідають таким швидкостям корозії, знаходяться в границях від 10^{-9} до $4,5 \cdot 10^{-4}$ А. Конденсація вологи, що ініціює корозійний процес за вологості, наближеної до критичної (75 %), відбувається за температури 50 °С і вище на відкритих ділянках та в щілинах шириною від 1 до 6 мм, де існує градієнт температур між поверхнею давача та повітрям. Отримані результати є науковими основами для формулювання вимог до складових системи моніторингу захисту від атмосферної корозії, зокрема вимірювального блоку, та проведення моніторингу.

Визначені метрологічні характеристики чотирипарного (багатоелектродного) давача. Нижня границя вимірювань швидкості корозії становить 10^{-5} мм/рік, що відповідає струму 10^{-9} А ($2 \cdot 10^{-10}$ А/см²). Давач адаптовано для визначення швидкості корозії в умовах пониженої вологості та наявності градієнту температур між металоконструкцією та атмосферним повітрям впродовж добового циклу. Це дало можливість розширити сферу застосування методу поляризаційного опору в умовах захисту від атмосферної

корозії. Давач верифіковано в ДП «Укрметртестстандарт», отримано протокол перевірки працездатності.

Для вивчення перспектив можливого розширення сфери застосування давача запропоновано спосіб оцінювання корозійного стану ділянок металевієї конструкції під захисним неелектропровідним покриттям шляхом вимірювання миттєвої швидкості корозії металу без видалення покриття.

Розроблено та впроваджено у виробничих умовах методику моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації в замкнутих об'ємах, яка ґрунтується на визначенні миттєвої швидкості корозії на найбільш корозійно-небезпечних ділянках металевієї конструкції за допомогою розроблених електрохімічних давачів, як складової системи моніторингу, формулюванні вимог до давачів та вимірювального блоку, розробленні методики визначення миттєвої швидкості атмосферної корозії, алгоритму і схеми моніторингу. Це дає можливість контролювати корозивність середовища та корозійний стан металоконструкції на корозійно-небезпечних ділянках в умовах захисту від атмосферної корозії, з високим ступенем достовірності у реальному часі.

Ключові слова: атмосферна корозія, електрохімічний коповерхневий давач, замкнутий об'єм, метод поляризаційного опору, моніторинг захисту від атмосферної корозії, швидкість корозії.

ABSTRACT

Osadchuk S.O. Electrochemical polarization resistance sensor for evaluation of corrosivity of atmospheric environment. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for Candidate of Sciences degree on specialty 05.17.14 – Chemical resistance of materials and corrosion protection. – E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2020.

The thesis is devoted to the development of a sensitive electrochemical cosurface polarization resistance four-pair sensor for evaluation of change in the corrosivity of atmospheric air environment with respect to metal structures in confined spaces.

From the analysis of literature, it is known that for monitoring of atmospheric corrosion in industrial atmospheres, polarization resistance and resistive sensors are used. The minimum corrosion rates that can be measured by the mentioned sensors are about $5 \cdot 10^{-4}$ mm/year. However, such sensors were not adapted to monitoring the corrosivity of atmosphere under the protection conditions, when as a method of protection, a reduction in relative humidity is applied and during a daily cycle a temperature gradient between the metal surface and the air occurs.

Based on the results of the carried out investigations, it was shown that the method of polarization resistance allows monitoring the electrode processes, occurring at low rates. A significant contribution to the development of theoretical foundations and practical provisions were made by S. Wagner, B. Traud, M. Stern, A. Geary, L.I. Antropov, Yu.S. Gerasimenko and V.I. Sorokin. Based on the investigation of thin-film corrosion under lubricants, S.G. Polyakov theoretically grounded that for this method it is possible to use sensor with cosurface arrangement of electrodes. However, under the conditions of forming thin moisture films, the sensitivity of this sensor is low.

Taking into account the above-mentioned considerations, the direction of the work was determined, which is the development of designs of reliable and sensitive

sensors that will allow evaluating changes in the corrosivity of atmospheric environment under the conditions of changing humidity and temperature in the presence of thin moisture films, which is relevant for monitoring the corrosion condition of steel structures under the conditions of their protection against atmospheric corrosion.

Applying the method of polarization curves obtained on steel St3 in 3% NaCl solution, it is shown that during modelling of humid and wet corrosion, the controlling stage is the diffusion of oxygen to the metal surface. Based on determination of the rate of partial electrode reactions according to the values of oxygen reduction limiting currents, the corrosion rate was evaluated. It was found that the rate of oxygen reduction under these conditions varies from 0.5 to 2.0 A/m². This means that to determine the corrosion rate, those methods can be effective that allow measuring the value of this parameter, which is lower than 2.0 A/m². It is shown that the rate of the controlling stage depends to a large extent on the degree of surface moistening and not only on the oxygen concentration gradient.

It was proved that the Tafel slopes for a moisture layer of different thickness on the surface of steel St3 differ slightly, both in the volume of the solution (from 0.050 to 0.054 V) as well as in the thin films (from 0.048 to 0.049 V). This value has a little effect on the value of the constant of the polarization resistance method under the mentioned conditions (from 0.021 to 0.023 V), which correlates with the theoretical data for corrosion processes with a diffusion control and enables its application to the conditions of a thin-film corrosion, and not only to the electrolyte volume.

The peculiarities of the course of corrosion processes with a diffusion control in the temperature range from 24 to 70 °C at the change in relative humidity from 100 to 75% were investigated. The method of massometry shows that the thickness of a moisture film decreases from 45 to 0.6 μm and becomes maximum at the temperatures of about 50 °C.

Based on the theoretical background of the polarization resistance method and taking into account the results of investigations of the features of the course of corrosion processes at the humidity close to critical, a methodological approach was proposed as-applied to designing the electrochemical cosurface polarization resistance sensors,

sensitive under the conditions of forming phase and adsorption films. The improvement in sensitivity was achieved by reducing their temperature delay (by locating a sensing element on a thermally conductive basis) and specifying the critical parameters and the number of electrode pairs.

Electrochemical cosurface sensors (one-pair and four-pair) were designed to evaluate changes in the corrosivity of atmospheric air environment with respect to metal structures during monitoring the effectiveness of atmospheric corrosion protection. The reduction in thickness of the electrodes and width of the electrical insulation layer, the arrangement of electrodes on the plate of anodized aluminium (to minimize the temperature delay of the sensor) improved the sensitivity of the single-pair sensor in the conditions of forming solid phase films at the air humidity of about 100%. The decrease in thickness and width of the electrodes and increase in the number of electrode pairs, the arrangement of electrodes on the base of the anodized aluminium contributed to the improvement of sensitivity of the four-pair sensor in the conditions of forming phase and adsorption moisture films (air humidity is close to critical – 75%).

A satisfactory correlation of the results was demonstrated in measuring the corrosion rate applying the methods of massometry and polarization resistance at the humidity of 100%.

The use of a new sensor design with a cosurface arrangement of electrodes under the conditions of reducing relative humidity to the values close to the critical was theoretically grounded. It was found that sensitivity of the sensor in the atmospheric conditions depends not only on correlation between the width of the electrodes and the electrical insulation layer, but also on the number of electrode pairs which are components of the sensor.

It was determined that as a criterion of sensitivity of the sensors during a reduction in relative humidity to the values close to the critical, the correlation between the width of the electrodes to the width of the insulating layer is used: when the number of electrode pairs of the sensor is increased from 1 to 2, the correlation grows by 1.75 times, and when it is increased from 2 to 4, it grows by 1.3 times. The further increase

in the number of electrode pairs of the sensor will not significantly improve its sensitivity.

It is shown that the optimum number of electrode pairs of the sensor should be four. The further increase in the number of electrode pairs is not rational, because it will reduce the surface area of a sufficiently dense contact of the sensing element with the base and will increase the measurement error. The sensor with four electrode pairs will provide determination of corrosion rate in thin films with a measurement error of not more than 20%.

According to the results of investigations of atmospheric corrosion using the method of polarization resistance with the help of the four-pair sensor, it was established that the values of corrosion rate in the conditions of relative humidity from 75 to 100% and temperatures from 24 to 70 °C, can vary from the minimum $2.08 \cdot 10^{-5}$ to the maximum of 0.44 mm/year depending on the surface temperature. The measured currents, which correspond to such corrosion rates, are in the range from 10^{-9} to $4.5 \cdot 10^{-4}$ A. The moisture condensation, which initiates a corrosion process at a humidity close to critical (75%), occurs at the temperatures of 50 °C and higher in the open areas and in the slots with a width between 1 and 6 mm, where between the sensor surface and the air a temperature gradient occurs. The obtained results represent the scientific basis for formulating requirements to the components of the system of monitoring the protection against atmospheric corrosion, in particular to the measuring unit and to monitoring procedure.

The metrological characteristics of the four-pair (multi-electrode) sensor were determined. The lower limit of measuring the corrosion rate is 10^{-5} mm/year corresponding to the current of 10^{-9} A ($2 \cdot 10^{-10}$ A/cm²). The sensor is adapted for determination of the corrosion rate in the humidity conditions and at the presence of a temperature gradient between the metal structure and the atmospheric air during a daily cycle. This allowed expanding the area of applying the polarization resistance method under the conditions of atmospheric corrosion protection. The sensor was verified at the SE "Ukrmetrteststandart" and the performance test protocol was received.

To study the prospects for possible expanding the area of applying the sensor, a method was proposed, which consisted in evaluating the corrosion condition of areas of a metal structure under a protective non-conductive coating by measuring instantaneous corrosion rate of metal without coating removal.

The procedure of monitoring the protection of metal structures against atmospheric corrosion at facilities of long-term operation in confined spaces, which is based on determination of instantaneous corrosion rate on the most corrosion-dangerous areas of a metal structure by means of the designed electrochemical sensors, was developed and introduced in the production conditions. It serves as a component of the monitoring system and is used in formulation of requirements to sensors and measuring unit, development of procedure for determination of instantaneous rate of atmospheric corrosion, algorithm and scheme of monitoring. This allows monitoring the corrosivity of environment and corrosive state of a metal structure on the corrosion-dangerous areas under the conditions of atmospheric corrosion protection with a high degree of real-time reliability.

Keywords: atmospheric corrosion, electrochemical cosurface sensor, confined space, polarization resistance method, monitoring of atmospheric corrosion protection, corrosion rate.

Список публікацій здобувача

1. Визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л. І., Поляков С. Г., Осадчук С. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2011. № 5. С.593–598. (Здобувачем розроблена програма досліджень, виконана частина експериментальних досліджень і обробка результатів, а також участь у написанні статті. Видання входить до наукометричної бази SCOPUS).

2. Дослідження атмосферної корозії вуглецевої сталі за умов утворення адсорбційних та фазових плівок вологи / Ниркова Л. І., Осадчук С. О., Рібаков А. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2012. № 5. С. 117–123. (Здобувачеві належить ідея дослідження, виконана частина експериментальних досліджень та узагальнення результатів, написання статті у співпраці з науковим керівником к.х.н. Л.І. Нирковою. Видання входить до наукометричної бази SCOPUS).

3. Осадчук С. А., Ныркова Л. И., Фатеев Ю. Ф. Особенности катодных и анодных реакций на углеродистой стали в зависимости от глубины погружения в нейтральный раствор. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну : серія «Технічні науки»*. 2019. № 5 (138). С. 87–96. DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.10. (Здобувачем виконані дослідження, написана стаття у співпраці з науковим керівником, к.х.н., Л.І. Нирковою та к.х.н., Фатєєвим Ю.Ф. Видання входить до наукометричної бази Google Scholar).

4. Осадчук С. О., Ниркова Л. І., Букет О. І. Вплив числа електродних пар на похибку електрохімічного давача поляризаційного опору для вимірювання швидкості атмосферної корозії. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну : серія «Технічні науки»*. 2019. № 6 (140). С. 112–124. DOI: <https://doi.org/10.30857/1813-6796.2019.6.11> (Здобувачем виконані аналітичні дослідження, написана стаття у співпраці з науковим керівником, к.х.н., Л.І. Нирковою та к.т.н., О.І. Букетом. Видання входить до наукометричної бази Google Scholar).

5. Разработка датчика для определения скорости коррозии сварных металлоконструкций в атмосферных условиях / Осадчук С. А., Ныркова Л. И., Поляков С. Г., Мельничук С. Л., Гапула Н. О. *Автоматическая сварка*. 2011, №7. С. 50–53. (Здобувачем разом із співробітниками проведено експериментальні дослідження, оброблення та узагальнення результатів, а також написання статті).

6. Пат. № 62693 Україна, МПК8 G 01 N 17/00, G 01 N 23/46. Давач для вимірювання швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій / Поляков С. Г., Ниркова Л. І., Осадчук С. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О., Яковенко Г. М.; заявлювач та патентовласник ІЕЗ ім. Є. О. Патона. № u2011 01569 ; заявл. 11.02.2011 ; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17. (Здобувачем розвинута ідея д.т.н. Полякова С.Г. створення давача, самостійно розроблена технологія виготовлення давача, участь у виготовленні давача, написанні та оформленні патенту).

7. Пат. № 70510 України, МПК8 G 01 N 17/00, G 01 N 23/00. Давач для вимірювання швидкості корозії в тонких плівках. Ниркова Л. І., Осадчук С. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О., Яковенко Г. М.; заявлювач та патентовласник ІЕЗ ім. Є. О. Патона. – № u2011 15328 ; заявл. 26.12.2011 ; опубл. 11.06.2012, Бюл. № 11. (Здобувачеві належить ідея створення, розроблення технології виготовлення, участь у виготовленні давача, написання та оформлення патенту у співпраці з науковим керівником, к.х.н., Л.І. Нирковою).

8. Пат. № 84374 України, МПК8 G 01 N 17/00, G 01 N 17/04. Спосіб оцінювання корозійного стану металевої конструкції під захисним покривом. Ниркова Л. І., Рибаків А. О., Осадчук С. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О., Яковенко Г. М.; заявлювач та патентовласник ІЕЗ ім. Є. О. Патона. № u 2012 14946 ; заявл. 26.12.2012 ; опубл. 25.10.2013, Бюл. № 20. (Здобувачеві належить ідея способу оцінювання, написання та оформлення патенту).

9. Осадчук С., Ныркова Л., Мельничук С. Влияние количества электродных пар на чувствительность электрохимических датчиков скорости атмосферной коррозии. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph* / Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Buket O. I., Khomenko V. G.; editor-in-chief Barsukov V. Z. Kyiv.: KNUTD, 2016. P. 166–170. (Здобувачем разом із

співавторами висунуті критерії щодо розроблення електрохімічного давача швидкості атмосферної корозії, написана стаття).

10. Методичний підхід до визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л., Осадчук С., Мельничук С., Гапула Н., Тупчієнко О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. Спец. випуск. 2012. № 9. С. 334–339. (Здобувачем запропоновано методичний підхід до досліджень, виконана частина експериментальних досліджень і обробка результатів, а також участь у написанні статті).

11. Осадчук С., Ниркова Л., Рыбаков А. Методичні аспекти моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії в замкнутих об'ємах. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. Спец. випуск. 2014. № 10. С. 500–504. (Здобувачем разом із співавторами запропонована методика моніторингу, написана стаття).

12. Осадчук С. А., Ныrkova Л. И., Рыбаков А. А. Методика мониторинга и прогнозирования защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии / *Фундаментальные и прикладные проблемы науки*. Материалы VIII Международного симпозиума. Москва, 2013. Т.4. С. 3–11. (Здобувачеві разом з науковим керівником Л.І. Нирковою належить створення концепції методики моніторингу, виконана частина експериментальних досліджень та часткова обробка результатів, узагальнення результатів, написання статті).

ЗМІСТ

ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН РОЗРОБОК У СФЕРІ МОНІТОРИНГУ ЗАХИСТУ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ ВІД АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ	26
1.1. Класифікація та чинники корозійних процесів в атмосфері.....	26
1.2. Механізм атмосферної корозії.....	31
1.3. Огляд методик щодо досліджень атмосферної корозії з урахуванням кліматичних особливостей	38
1.4. Методологія та сучасні засоби дослідження атмосферної корозії	41
1.5. Розвиток теоретичних основ методу поляризаційного опору для моніторингу в тонких плівках	51
Висновки за розділом 1	58
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	60
2.1. Об'єкт досліджень.....	60
2.2. Виготовлення зразків та давачів.....	60
2.2.1. Виготовлення зразків для масометричних досліджень.....	60
2.2.2. Виготовлення коповерхневих давачів для вимірювання швидкості корозії методом поляризаційного опору	61
2.3. Моделювання різних видів атмосферної корозії.....	68
2.4. Моделювання контрольованих атмосферних умов	69
2.4.1. Моделювання середовищ із заданими значеннями вологості повітря	69
2.4.2. Моделювання градієнту температур між поверхнею давача та повітрям	70
2.5. Методи досліджень	70
2.5.1. Метод масометрії	70
2.5.2. Метод поляризаційного опору вимірювання швидкості корозії	73
2.5.3. Метод поляризаційних кривих.....	74

2.5.4. Визначення товщини плівки вологи	75
2.5.5. Корозійні дослідження.....	76
2.5.5.1. Дослідження корозійного стану сталі під захисним покривом.....	76
2.5.5.2. Дослідження корозивності атмосфери у виробничих умовах.....	76
2.5.6. Графічно-аналітичний метод визначення нахилів Тафеля та константи методу поляризаційного опору	77
2.5.7. Метод оптичної мікроскопії	77
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ	78
3.1. Дослідження особливостей часткових реакцій на сталі Ст3 в атмосферних умовах	78
3.2. Визначення константи метода поляризаційного опору за нахилами Тафеля	85
3.3. Оцінювання товщини плівки вологи за різної відносної вологості повітря та температури	87
3.4. Дослідження умов формування плівки вологи	90
3.4.1. Вплив кута нахилу поверхні зразків на швидкість атмосферної корозії та характер корозійних пошкоджень.....	91
3.4.2. Дослідження впливу відносної вологості повітря за кімнатної температури на корозію сталі	92
3.4.3. Дослідження природи поверхневих плівок вологи на процес корозії сталі	93
Висновки за розділом 3	97
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ДАВАЧІВ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ЗАХИСТУ ВІД АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ.....	100
4.1. Перевірка чутливості однопарного давача (модель № 1)	101
4.2. Розроблення однопарного давача (модель № 2) та перевірка його чутливості	105

4.3. Розроблення двопарного давача (модель № 3) та перевірка його чутливості	109
4.4. Розроблення чотирипарного давача (модель № 4), перевірка його чутливості та встановлення оптимальної кількості електродних пар давача	111
4.5. Перевірка чутливості чотирипарного давача (модель № 4) при зниженні вологості до значень, наближених до критичних.....	121
Висновки за розділом 4	131
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ.....	134
5.1. Вплив температури основи чотирипарного давача на його чутливість за різних температур і вологості повітря.....	134
5.2. Дослідження чутливості чотирипарних давачів за різних температур повітря в щілинах різної ширини	141
5.3. Дослідження чутливості чотирипарних давачів під захисним покривом	146
5.4. Дослідження чутливості чотирипарних давачів швидкості корозії у виробничих умовах.....	149
Висновки за розділом 5.....	155
РОЗДІЛ 6. РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДИКИ МОНІТОРИНГУ ЗАХИСТУ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ ВІД АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ	158
6.1. Розроблення макету вимірювального блоку для моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії при зменшенні відносної вологості повітря, регулюванні температурного режиму...	158
6.2. Методичний підхід до моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії за різних значень відносної вологості і температури та температури металевої конструкції	160
6.3. Алгоритм вимірювання швидкості атмосферної корозії за допомогою електрохімічних давачів за різних значень відносної вологості та температури.....	165

6.4. Розроблення методики моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії шляхом визначення швидкості корозії в атмосферних умовах	167
Висновки за розділом 6	169
ВИСНОВКИ	170
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	172
Додаток А. Методика моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації.....	185
Додаток Б. Протокол дослідження технічних характеристик первинного перетворювача для вимірювання швидкості атмосферної корозії в контрольованих умовах	207
Додаток В. Акт перевірки працездатності багатоелектродних давачів для визначення швидкості атмосферної корозії в тонких плівках електроліту в умовах складського приміщення для зберігання хімічних речовин для виробництва мастильних матеріалів ТОВ «Компанія Баркор»	215
Додаток Г. Акт впровадження багатоелектродних давачів поляризаційного опору для визначення швидкості атмосферної корозії в умовах складського приміщення для зберігання хімічних речовин для виробництва мастильних матеріалів ТОВ «Компанія Баркор»	216
Додаток Д. Акт впровадження методики моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації за допомогою багатоелектродних давачів для визначення швидкості корозії в тонких плівках електроліту в умовах складського приміщення для зберігання хімічних речовин для виробництва мастильних матеріалів ТОВ «Компанія Баркор»	217
Додаток Е. Список публікацій здобувача за темою дисертації	219

ВСТУП

Актуальність теми. Атмосферна корозія – один з найбільш поширених видів корозії. Понад 80 % металоконструкцій експлуатується в атмосферних умовах. Дослідженню атмосферної корозії та захисту від неї присвячені роботи В. Вернона, І.Л. Розенфельда, Ю.М. Михайловського, М.П. Жука та інших. Швидкість корозії сталі в атмосфері залежно від умов може досягати 0,5 мм/рік, що характеризує метал як понижено стійкий, та представляє небезпеку для несучої здатності конструкції з часом. Зазвичай, для захисту від корозії застосовують різні заходи, зокрема, підтримування вологості нижче критичної. Критичною вважають вологість, за якої починається конденсація води на металевій поверхні (близько 70 %).

Широко вживані протикорозійні заходи не завжди в повній мірі гальмують корозійні процеси, тому навіть в умовах захисту від атмосферної корозії необхідно проводити моніторинг корозивності середовища та корозійного стану споруди.

Одним з найпоширеніших методів контролю корозійної активності атмосфери є масометрія. В цьому випадку зразки-свідки встановлюють на найбільш корозійно-небезпечних ділянках. Після витримування визначений час зразки знімають з експозиції та визначають швидкість, вид і тип корозії та кінетику процесу. Водночас, при швидкостях корозії металу порядку 0,01 мм/рік необхідно витримувати зразки 1000 годин і більше, тому встановити момент зниження ефективності корозійного захисту з достатньою точністю практично неможливо.

Альтернативою методу масометрії для атмосферних умов є електрохімічні методи контролю, наприклад, метод поляризаційного опору, що дозволяє контролювати електродні процеси, які перебігають з малими швидкостями. Засновниками методу є С. Вагнер і Б. Трауд, а М. Стерном і А. Гірі метод впроваджений в практику. Значний внесок у подальший розвиток теоретичних

основ та практичних положень зробили вітчизняні вчені Л.І. Антропов, Ю.С. Герасименко, В.І. Сорокін, а в роботах С.Г. Полякова на основі дослідження тонкоплівкової корозії під мастильними матеріалами було теоретично обґрунтовано можливість застосування для цього методу давача з коповерхневим розташуванням електродів.

Основним недоліком методу є низька чутливість давачів в умовах утворення тонких плівок. Тому розроблення конструкцій надійних і чутливих давачів, які дозволять визначати швидкості корозії за наявності тонких плівок є актуальною задачею, особливо при оцінюванні корозійного стану сталевих конструкцій тривалої експлуатації в умовах їх захисту від атмосферної корозії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України в рамках Комплексної програми наукових досліджень НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин» («РЕСУРС») за проектом 3.4 «Розроблення методики моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації» № держ. реєстрації 0110U005101 (2010 – 2012 рр.), в якій здобувач була відповідальним виконавцем. Проведено натурні випробування розроблених зразків електрохімічних давачів за договорами про науково-технічне співробітництво між ІЕЗ ім. Є.О. Патона та ТОВ «Компанія Баркор» м. Фастів.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є створення електрохімічного коповерхневого давача поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металоконструкцій в замкнутих об'ємах.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі задачі:

- дослідити особливості перебігу корозійних процесів при зміні відносної вологості повітря до критичних значень за різних температур;
- розробити нові конструкційні рішення давачів для визначення швидкості атмосферної корозії методом поляризаційного опору;

- обґрунтувати вибір оптимальних критичних параметрів електродів та кількості електродних пар давача для визначення швидкості атмосферної корозії в умовах вологості, наближеної до критичної, за різних температур;
- оцінити чутливість давача в контрольованих умовах, характерних для замкнутих приміщень;
- розробити методику моніторингу захисту від атмосферної корозії, в якій сформулювати вимоги до давачів та вимірювального блоку; розробити методику та алгоритм визначення швидкості атмосферної корозії на найбільш небезпечних ділянках металоконструкції, а також схему моніторингу;
- впровадити давачі та методику моніторингу для практичного застосування в системі контролю захисту металоконструкцій від атмосферної корозії.

Об'єкт дослідження – електрохімічний коповерхневий давач поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металоконструкцій в замкнутих об'ємах.

Предмет дослідження – удосконалення конструкції електрохімічного коповерхневого давача для адекватності оцінювання корозивності атмосферного середовища відносно металоконструкцій тривалої експлуатації в умовах зміни відносної вологості та температури.

Методи дослідження. У роботі використовували методи: стандартні – масометрії, поляризаційного опору, поляризаційних кривих, графічно-аналітичні, оптичної мікроскопії, візуальне оцінювання ураження поверхні; спеціально розроблені методики для визначення товщини тонкої плівки та корозійного стану сталеві поверхні під захисним покривом. Результати вимірювань оброблювали з застосуванням програмного забезпечення персональних комп'ютерів. Основні конструктивні й техніко-експлуатаційні характеристики та показники розроблених електрохімічних давачів визначали за стандартизованими методиками.

Наукова новизна одержаних результатів:

– доведено, що анодний нахил Тафеля (b_a) в умовах дифузійного контролю мало залежить від товщини плівки електроліту. Це дозволяє застосовувати константу методу поляризаційного опору, визначену для об'єму електроліту і не впливає на похибку методу при вимірюваннях в умовах атмосфери;

– теоретично обґрунтовано конструкцію електрохімічної комірки, що дозволило створити конструкцію електрохімічного коповерхневого багатоелектродного давача поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітря. Встановлено, що підвищення чутливості давача досягається зменшенням сумарного опору електрохімічної комірки не тільки внаслідок зменшення співвідношення товщини електроізолюючого прошарку до ширини електродів (критичних параметрів), але і збільшення кількості паралельно розташованих електродних пар. Це підвищує точність визначення швидкості корозії;

– показано, що підвищення чутливості давача досягається шляхом монтажу електродних пар на теплопровідній анодованій алюмінієвій основі. Це дозволяє знизити температурну інерційність давача і достовірніше оцінити корозійний стан металоконструкції на локальних корозійно-небезпечних ділянках внаслідок відтворення температури металоконструкції;

– метод поляризаційного опору адаптовано для оцінювання корозивності атмосферного (повітряного) середовища та корозійного стану металоконструкції на корозійно-небезпечних ділянках в умовах зміни відносної вологості від (98 ± 2) до (75 ± 2) % (наближеної до критичної) та температур від (23 ± 2) до (70 ± 2) °C.

Основні конструктивні й техніко-експлуатаційні характеристики та показники давача:

- діапазон швидкості атмосферної корозії – від $1 \cdot 10^{-5}$ до 0,5 мм/рік;
- діапазон вимірювання струмів від $1 \cdot 10^{-9}$ до $4,5 \cdot 10^{-4}$ А;
- похибка вимірювань не більше 20 %.
- умови експлуатації:
 - температура повітря – від 20 до 70 °C;

- відносна вологість повітря – від 75 до 100 %.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено нові конструкції електрохімічних коповерхневих давачів (однопарний та чотирипарний) для моніторингу ефективності захисту від атмосферної корозії: однопарний давач є чутливим в умовах утворення суцільних фазових плівок за вологості повітря близько 100 %, чотирипарний – в умовах утворення фазових та адсорбційних плівок вологи, коли вологість повітря наближена до критичної – 75 %. Діапазон вимірювання швидкості атмосферної корозії – від 10^{-5} до 0,5 мм/рік.

Чотирипарний давач верифіковано (перевірено) в ДП «Укрметртестстандарт», що підтверджено відповідним протоколом.

Запропонована методика моніторингу, призначена для оцінювання корозійного стану металоконструкцій та корозивності атмосфери в реальному часі на металоконструкціях тривалої експлуатації.

Давачі та методика впроваджені на складі хімічних речовин ТОВ «Компанія Баркор» у м. Фастові для оцінювання корозивності повітря в замкнутому приміщенні (об'ємі), що підтверджено актами.

Результати роботи будуть також корисними для моніторингу захисту особливо відповідальних металоконструкцій: споруда НБК «Укриття» на Чорнобильській АЕС, сховища для зберігання контейнерів для радіоактивних відходів під захисним покривом, сухі відсіки космічних ракет, мостові переходи, скульптура «Батьківщина-Мати» у м. Києві, тепличні господарства тощо.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем самостійно проведено огляд літератури за темою дисертації, розроблено програму та виконано комплекс експериментальних досліджень особливостей атмосферної корозії металевих конструкцій з вуглецевої сталі, в тому числі в замкнутих об'ємах. Запропоновано методичний підхід до створення електрохімічних давачів, чутливих в умовах відносної вологості повітря 75 та 100 % і різних температур. Розвинута ідея Полякова С.Г. щодо створення коповерхневого давача та запатентовані нові моделі давачів однопарного та чотирипарного (багатоелектродного), розроблена та відпрацьована технологія їх виготовлення.

У співпраці з колективом групи корозії відділу зварювання газонафтопровідних труб Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона виготовлені та випробувані лабораторні зразки давачів. Багатоелектродні давачі впроваджені в ТОВ «Компанія Баркор». Запропоновано спосіб оцінювання корозійного стану металевої конструкції під захисним покривом в атмосферному повітряному середовищі, узагальнені експериментальні дані, оформлені результати роботи у вигляді тез доповідей, статей і патентів. Розроблено методику моніторингу ефективності захисту від атмосферної корозії об'єктів тривалої експлуатації в замкнутах об'ємах за допомогою багатоелектродних давачів.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи пройшли апробацію на міжнародних конференціях-виставках «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» у м. Львові (2012 р., 2014 р.), семінарах за результатами робіт за темою у ФМІ ім. Г.В. Карпенка (м. Львів) в листопаді-грудні 2010-2012 рр., VIII Міжнародному симпозіумі з фундаментальних та прикладних проблем науки у м. Непряхино Челябінської обл., Російська Федерація (10-12 вересня 2013 р.), Міжнародній науковій конференції молодих вчених, аспірантів та студентів «ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1st ISE Regional Student Meeting in Ukraine» у м. Києві (19 травня 2016 р.), внутрішніх семінарах відділу ІЕЗ ім. Є. О. Патона. Проведено навчання спеціалістів ЧАЕС «Корозійний моніторинг несучих конструкцій арки НБК» 23.11.2018 р.

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 12 робіт, серед яких 5 статей у наукових фахових виданнях (4 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 3 патенти на корисну модель, 4 матеріали конференцій.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (129 найменувань на 13 сторінках) та 6 додатків (37 стор.). Повний обсяг дисертації 221 сторінок друкованого тексту, в тому числі, основного тексту 119 сторінок, 62 рисунки, 20 таблиць.

Ця робота присвячується світлій пам'яті доктора технічних наук, С.Г. Полякова, завідувача лабораторії корозії Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України.

Здобувач щиро вдячна за творчу та дружню співпрацю працівникам Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України: науковому керівнику, кандидату хімічних наук Л.І. Нирковій; кандидату технічних наук, провідному науковому співробітнику А.О. Рибаків; інженерам С.Л. Мельничуку, Н.О. Гапулі; висококваліфікованому робітнику Г.М. Яковенко. Особлива подяка викладачам кафедри технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» кандидату технічних наук, професору І.С. Погребовій, кандидату технічних наук, доценту Ю.Ф. Фатєєву, кандидату технічних наук, доценту О.І. Букету, кандидату технічних наук, старшому науковому співробітнику Н.А. Білоусовій, а також співробітникам Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона доктору технічних наук Т.М. Лабур та кандидату технічних наук В.П. Єлагіну – за цінні зауваження і поради.

РОЗДІЛ 1

РОЗВИТОК І СУЧАСНИЙ СТАН РОЗРОБОК У СФЕРІ МОНІТОРИНГУ
ЗАХИСТУ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ ВІД АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ

1.1. Класифікація та чинники корозійних процесів в атмосфері

Атмосферна корозія – це процес руйнування металів та сплавів, що виникає при протіканні на його поверхні електрохімічних та хімічних реакцій [1].

Атмосферну корозію найбільш раціонально класифікувати за ступенем зволоженості металевої поверхні: суху, вологу і мокру [1-8].

Суха атмосферна корозія протікає за відсутності плівки води на металевій поверхні за хімічним механізмом дуже повільно, супроводжується утворенням оксидних плівок і не приводить до руйнування металів, але, за наявності домішки газів в повітрі, виникає потемніння металу.

Волога атмосферна корозія протікає за електрохімічним механізмом при відносній вологості менше ніж 100 % за наявності на поверхні металів тонких плівок води. Швидкість процесу залежить від вологості повітря, забрудненості атмосфери, гігроскопічності продуктів корозії.

Мокра атмосферна корозія за механізмом схожа з електрохімічною корозією при повному зануренні металу в електроліт, протікає за відносної вологості близько 100 %, коли можлива крапельна конденсація або безпосереднє зволоження поверхні металу (дощ, бризки морської чи річкової води).

Згідно з ISO 12944-2 [9] атмосфери класифікують залежно від виду забруднення корозійно-активними речовинами (сірчистим газом, хлоридом натрію тощо) та їх кількості, тобто сільська, міська, промислова, морська.

Корозія незахищеної поверхні сталі в атмосфері визначається кліматичними умовами даного місця. Її чинниками є вологість, ступінь забруднення повітря, температура, тривалість зволоження поверхні тощо [10-33].

Основним чинником атмосферної корозії є вода [32]. За певних умов корозія може викликатися й парами води, що завжди містяться у повітрі (навіть при значеннях відносної вологості, далеких від насичення).

Важливе значення має *критична вологість*, тобто відносна вологість близько 70 % [31], за якої починається конденсація та утворюється суцільна плівка вологи на поверхні металу. За вологості 70 % у відсутності опадів та конденсату за температури від мінус 1 °С до максимальних значень, що спостерігаються, на поверхні металу з'являється *адсорбційна* плівка [31]. За відносної вологості повітря, близької до 100 %, або при безпосередньому зволоженні металу (дощ, туман), на поверхні утворюються видимі *фазові* шари води. Значення критичної вологості можуть змінюватися за впливу різних чинників.

Вернон [34-36] вперше показав, що в чистому повітрі за вологості нижче ніж 100 % втрата маси сталі, що кородує, не перевищує 10 мг/дм², але у присутності диоксиду сірки корозія може прискорюватися в сотні разів, навіть без видимих слідів зволоження. Для роз'яснення ефекту впливу забруднювача атмосфери SO₂ на зростання швидкості корозії заліза запропоновано декілька механізмів, один з яких припускає, що SO₂ в розчині відновлюється до S₂O₄²⁻ внаслідок катодної реакції більш швидко, ніж кисень, що стимулює катодний процес [19]. Поява вологи на сталі за вологості вище критичної, але нижче точки насичення, може пояснюватися її адсорбцією на поверхні або присутністю гігроскопічних солей. На початковій стадії корозії склад іржі, яка утворилася, буде впливати на відносну вологість, за якої перебігає подальша корозія, внаслідок того, що продукти корозії, що утворюються в забрудненій атмосфері, містять гігроскопічні солі. Однак механізм, за яким волога досягає поверхні, менш вагомий, ніж тривалість часу, протягом якого сталь залишається вологою.

За умови впливу радіоактивного випромінювання значення критичної вологості зменшуються до 15-30 % та залежать від потужності дози, що поглинається [5].

На відміну від корозії в електролітах, атмосферна корозія протікає в тонких плівках [31, 37, 38]. Термодинаміка тонких плівок заснована на гіпотезі Гіббса про зміну в них властивостей речовини по мірі зменшення товщини h [1]. Під час утворення адсорбційного шару вологи (товщиною порядку декількох молекулярних шарів) на поверхні металу з'являється електроліт, реалізується електрохімічний механізм і швидкість корозії значно зростає. Через плівку проникає кисень і катодний процес не утруднюється. Анодний процес ускладнюється тим, що продукти корозії екранують поверхню металу. Оскільки плівка вологи є дуже тонкою, істотними є омичні втрати, але, в цілому, процес контролюється анодним гальмуванням (рис. 1.1, а). При утворенні фазових плівок товщиною від 1 мкм до 1 мм [36] в області мокрої корозії ускладнена доставка кисню та спостерігається катодне гальмування процесу (рис. 1.1, б).

На швидкість атмосферної корозії суттєво впливає ступінь зволоженості поверхні, тобто товщина шару вологи (рис. 1.2): зі збільшенням товщини вологої плівки на поверхні металу швидкість корозії спочатку різко підвищується (області I та II) за рахунок збільшення електропровідності електроліту, а потім незначно знижується (область III) внаслідок зменшення швидкості дифузії кисню до поверхні металу.

Присутність домішки в повітрі сприяє підвищенню швидкості атмосферної корозії. Так, промислові гази (SO_2 , SO_3 , CO_2 , H_2S , NH_3 , Cl_2 , HCl), потрапляючи в плівку вологи на поверхні металу, збільшують її електропровідність, гігроскопічність продуктів корозії, діють як депасиватори (наприклад, SO_2 , HCl) [1, 39]. Атмосферний NO_x , що осаджується з туманів, суттєво не впливав на швидкість корозії [20]. Тверді частинки (наприклад, частинки вугілля), сприяють адсорбції різних газів, конденсації вологи [1], сорбції вуглецю [11, 12]. Натомість інгібітори корозії знижують швидкості корозії в атмосферному повітрі [40].

Різкі температурні коливання також сприяють підвищенню швидкості атмосферної корозії, що пояснюється підвищенням швидкості електрохімічних процесів у зв'язку з переходом плівки вологи на поверхні металу із твердого

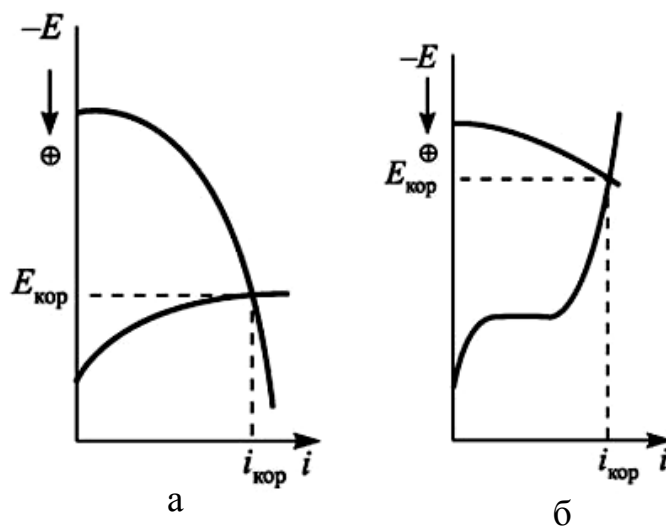


Рис. 1.1. Корозійні діаграми за різних атмосферних умов [1]:

а – волога корозія ($\Delta E_a > \Delta E_c$);

б – мокра корозія ($\Delta E_c > \Delta E_a$), де ΔE_a – анодна поляризація, ΔE_c – катодна поляризація.

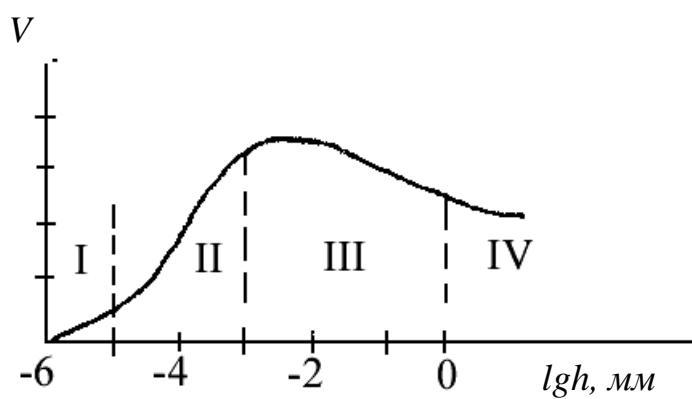


Рис. 1.2. Залежність швидкості атмосферної корозії від логарифма товщини шару вологи на поверхні металу [36]:

I – суха; II – волога; III – мокра; IV – корозія при повному зануренні в електроліт.

агрегатного стану в рідкий при переході від від'ємних до позитивних температур. При зниженні температури ввечері й уночі відносна вологість повітря різко збільшується, що приводить до випадання роси на поверхні металів та прискоренню електрохімічної корозії.

Характер атмосферної корозії суттєво залежить від конструктивних особливостей виробу. Наявність вузьких щілин і зазорів, в яких можливі капілярна конденсація та застій вологи, посилюють атмосферну корозію і можуть привести до утворення корозійних виразок [1].

Умови експлуатації в приміщеннях та замкнутих об'ємах [9, 33] відрізняються від умов експлуатації на відкритому повітрі, тому що сталь не піддається дії природних опадів (дощ, сніг) та прямому сонячному світлу. Корозія залежить від конденсації вологи, яка в умовах приміщень може випаровуватися повільніше, ніж на відкритому повітрі. Крім того, швидкості корозії в замкнутих об'ємах сильно відрізняються залежно від конкретних умов експонування. Доведено, що плівки продуктів корозії, що утворюються на поверхні сталі на відкритому повітрі та в замкнутому об'ємі, помітно відрізняються за хімічним складом, структурою та захисними властивостями.

Існують довідкові дані щодо швидкості корозії сталі в побутових та виробничих приміщеннях за рік випробувань [33], які підтверджують вплив розглянутих вище чинників: домашня кухня та ванна – 0,0025-0,010 мм/рік; пральня – 0,0075 мм/рік; фабрика сірчаної кислоти – 0,048 мм/рік; локомотивне депо – 0,080 мм/рік; травильний цех металургійного заводу – понад 0,45 мм/рік. Як видно з наведених даних, корозійна активність атмосферного повітря, навіть в житлових приміщеннях, залежно від умов експозиції, може змінюватися в декілька разів.

1.2. Механізм атмосферної корозії

Механізм атмосферної корозії детально розглянуто в роботах Розенфельда [1] та інших [41-43]. Звернемо увагу лише на найбільш вагомні положення, які будуть застосовані в експериментальних дослідженнях.

За атмосферної корозії, яка протікає у тонких шарах електролітів, з'являються специфічні умови, які треба враховувати під час розгляду механізму електрохімічних реакцій, а отже і самого корозійного процесу.

Процеси атмосферної корозії перебігають переважно з кисневою деполяризацією. Тонкі шари електролітів легше насичуються продуктами корозії, що, за наявності у них захисних властивостей, може ускладнити анодний процес, оскільки умови виникнення концентраційної поляризації стають більш сприятливими, ніж в об'ємі, що також впливає на характер продуктів корозії, які утворюються, їх розподіл по поверхні та зчеплення з поверхнею металу [1].

Дифузія кисню в умовах природної конвекції. По мірі зменшення товщини шару електроліту, робота мікро- та макроеlementів у значному інтервалі товщин визначалася дифузією кисню до поверхні металу. Під час руху до поверхні катода молекули кисню проходять шар електроліту товщиною h (рис. 1.3). Завдяки природній конвекції, яка обумовлена перепадом температури та густиною в різних елементах об'єму, електроліт добре розмішується, і концентрація кисню в будь-якій точці об'єму розчину висотою h_1 є практично однаковою (b_c). Основний опір, який долає кисень, припадає на відносно тонкий малорухливий дифузійний шар δ , що прилягає безпосередньо до поверхні металу (катода). Для електролітів, які не розмішуються, з природною конвекцією товщина дифузійного шару дорівнює від $5 \cdot 10^{-4}$ м до $7 \cdot 10^{-4}$ м. Внаслідок саморозмішування, конвекційне перенесення кисню спостерігається навіть в тонких шарах, що сильно впливає на значення дифузійного струму.

Залежність швидкості відновлення (деполяризації) кисню від ефективної товщини дифузійного шару (рис. 1.4) можна обчислити за формулою (1.1) [1]:

$$i_D \delta = 0,191 \cdot 10^{-5}, \quad (1.1)$$

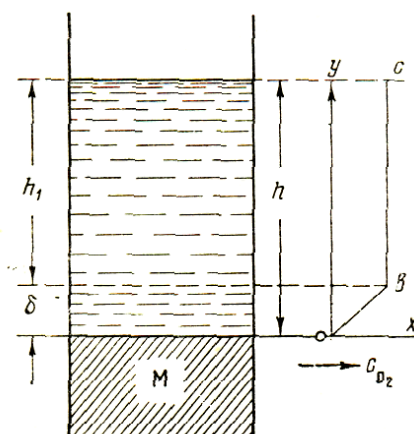


Рис. 1.3. Схема, що пояснює механізм дифузії кисню через електроліт [1].

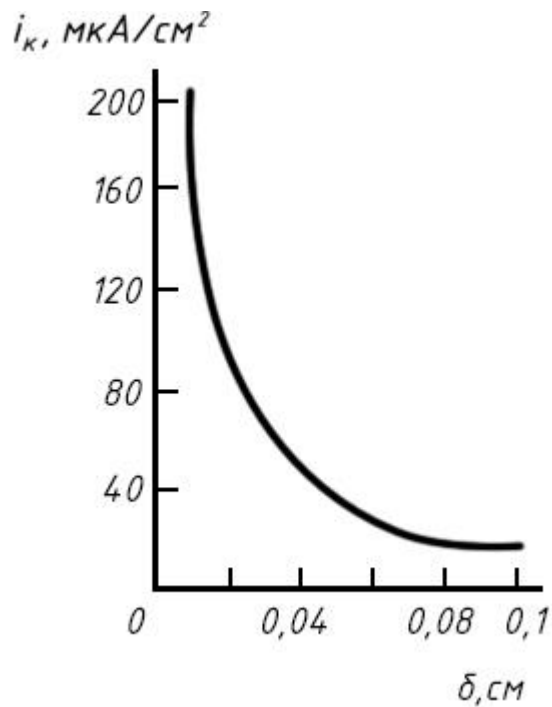


Рис. 1.4. Залежність швидкості відновлення кисню від товщини плівки електроліту [1].

де i_D – максимальна швидкість кисневої деполяризації при розчинності кисню в 0,1N NaCl – $2,52 \cdot 10^{-7}$ моль/см³;

D – значення коефіцієнта дифузії кисню, рівне $1,90 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

З цього випливає, що зменшення ефективної товщини дифузійного шару, яке може відбуватися при корозії металів в умовах пониженої вологості, прискорить швидкість кисневої деполяризації тим більше, чим тонше плівка електроліту на поверхні металу.

Плівку електроліту на поверхні металу слід умовно представляти як плівку, що складається з двох областей: дифузійної, в якій концентрація кисню змінюється лінійно, і конвекційної, що тягнеться за межі ефективної товщини дифузійного шару, в якій концентрація кисню в будь-якій точці підтримується завдяки конвекції на постійному рівні.

Ефективна товщина дифузійного шару співпадає в термостатованих умовах з товщиною плівки при $\delta = 30$ мкм. У природних умовах протікання корозійних процесів ефективна товщина дифузійного шару значно менша [1]. В контрольованих атмосферних умовах у присутності SO₂ – 20, 50 та 75 мг·м⁻³ за вологості 85 % спочатку процес контролюється дифузією кисню через плівку води, а при більш тривалому часі контроль змінюється на анодний [44].

Конвективна дифузія кисню в умовах випаровування. Особливий інтерес представляє ефект, що полягає у сильній зміні швидкості кисневої деполяризації – зростанням струму, а отже і корозії, при випаровуванні електролітів з металевих поверхонь. При вивченні реакції відновлення кисню було виявлено, що випаровування електроліту з поверхні електрода супроводжується прискоренням катодного процесу. Збільшення швидкості катодного процесу зі зменшенням вологості повітря є наслідком дії низки чинників, а не лише результатом зменшення товщини плівки.

В роботі [1] вивчали кінетику поглинання кисню, кількість (Q) якого пропорційна швидкості корозії (рис. 1.5). Як видно з кривих, кількість поглиненого кисню при тиску парів $p_1 = 17$ мм рт.ст. в 2-3 рази менше, ніж при

тиску $p_1 = 7,29$ мм рт.ст., тобто за вологості повітря нижчої ніж 100 %, і висихання плівки, швидкість корозії виявилася в кілька разів вище, ніж в атмосфері майже 100 % вологості [1]. Треба брати до уваги, що для сумарного корозійного ефекту важлива не тільки швидкість корозії, але і тривалість перебування електроліту на поверхні металу, яка за 100 % вологості буде, природно, більшою, ніж за вологості 66 %. Тонкі шари електролітів саморозмішуються, що призводить до конвекційного переносу кисню в значній частині шару і, як наслідок, до збільшення його доступу до поверхні електрода [1]. Цей процес помітно посилюється при випаровуванні електроліту з поверхні металу. Механізм саморозмішування тонких шарів, пов'язаний з капілярною конвекцією, розглянуто в роботах Левича [35, 45]. Саморозмішування тонких шарів можливо вже при незначних температурних перепадах. Зміна поверхневого натягу від точки до точки приводить до появи тангенціальних сил, що діють на поверхню рідини і призводять її в рух [1]. Для тонких шарів поверхневі ефекти значно більші порівняно з об'ємними, оскільки площа поверхні дуже велика, а сили поверхневого натягу досить значні порівняно з гравітаційними [35]. Швидкість руху зростає із зростанням градієнта температури і товщини шару електроліту. Саморозмішування тонких шарів, що приводить до збільшення швидкості кисневої деполяризації, є можливим. Кількість кисню, який доставляється до катоду, не залежить від товщини плівки за умови, що плівка є значно більшою порівняно з товщиною дифузійного шару, тобто кількість доставленого до катода кисню не повинна залежати від товщини плівки h за умови $h > 300$ мкм. При випаровуванні помітно знижується температура верхніх шарів, а також і густина електроліту [1].

Поведінка заліза під тонкими шарами електролітів. Більшість металевих конструкцій, що експлуатуються в атмосферних умовах, виготовлено із сплавів заліза. Зупинимось докладніше на розгляді особливостей його поведінки під тонкими шарами електроліту.

На рис. 1.6 наведено криві катодної поляризації заліза в об'ємі та в плівках 0,1N NaCl, з яких видно, що залежно від товщини плівки електроліту закономірно

змінюється швидкість катодного процесу відновлення кисню і граничного дифузійного струму, яку можна простежити, порівнюючи значення швидкості процесу (густину струму) при заданому потенціалі (табл. 1.1) [1]. Так, при зменшенні товщини шару електроліту до 100 мкм швидкість катодного процесу зростає в 3-4 рази, порівняно із швидкістю при повному зануренні електроду в електроліт [1]. Крім того, зі зменшенням товщини плівки збільшується її опір [46].

Для анодної поведінки заліза характерним є те, що метал зовсім не поляризується за густини струму в інтервалі (100-400) мкА/см² (рис. 1.7), тобто анодна поляризація сприяє полегшенню іонізації заліза, що пояснюється активуванням поверхні металу внаслідок руйнування природної оксидної плівки. У тонких шарах, від 8 до 70 мкм, аномальна поведінка заліза зберігається. Прискорення процесу в присутності хлоридів не спостерігається. Більш того, у сульфатному розчині процес анодного розчинення полегшується порівняно із хлоридним (рис. 1.8). Треба відмітити, що залізо навіть у тонких шарах електроліту, в яких умови виникнення пасивності більш сприятливі, ніж в об'ємі, анодно не пасивується в розчинах хлориду і сульфату натрію, як за густини струму в інтервалі (300-400) мкА/см², так і за більших значень густини струму – від 5 до 10 мА/см².

Значне полегшення катодної реакції відновлення кисню, що має місце в тонких шарах електроліту, і відсутність при цьому помітного гальмування анодної реакції зумовлюють велику швидкість корозії заліза в атмосферних умовах.

Таким чином, наведені вище дані свідчать про те, що, зі зменшенням шару електроліту на поверхні металу може відбуватися зміна контролюючої стадії процесу корозії порівняно із об'ємом: катодна реакція (відновлення кисню) завжди прискорюється, а анодна – іонізація металу найчастіше сповільнюється [1].

$Q \cdot 1,2 \cdot 10^3, \text{ cm}^3 \text{ O}_2 / \text{ cm}^2$

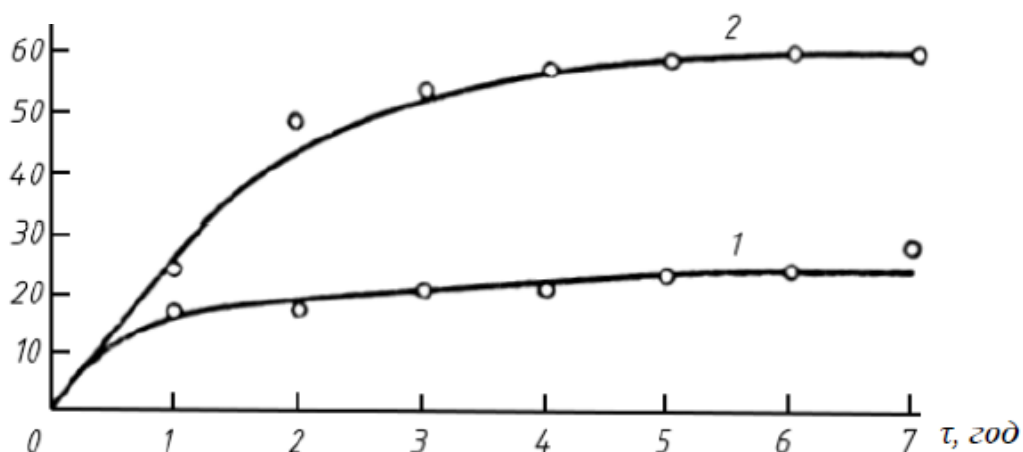


Рис. 1.5. Залежність кількості хемосорбованого кисню при корозії заліза в плівці 3 % NaCl ($\delta = 80$ мкм) від тиску водяної пари [1]:

1 – $p_1 = 17$ мм рт. ст.; 2 – $p_2 = 7,29$ мм рт. ст.

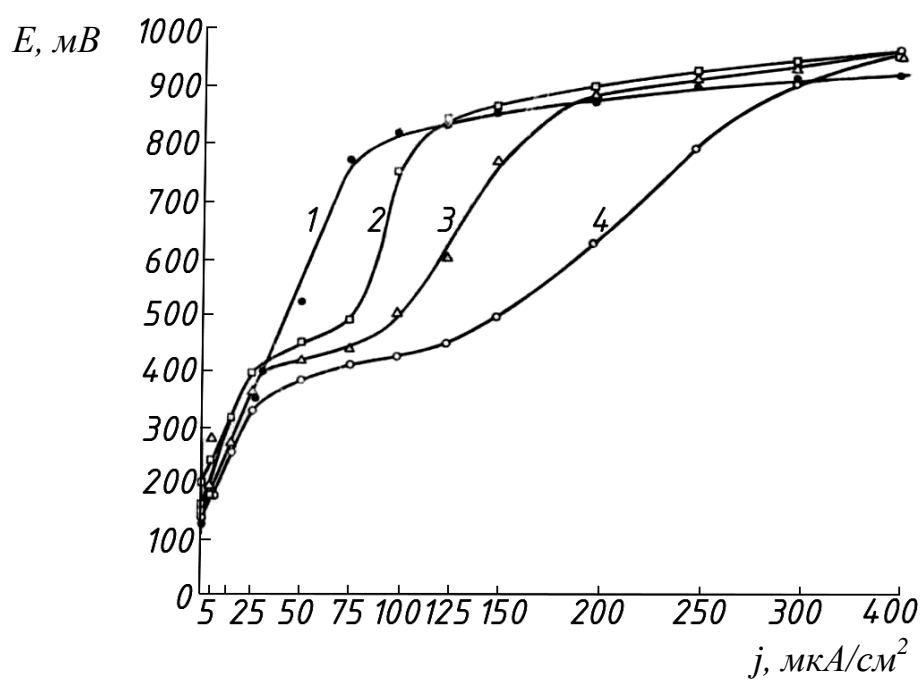


Рис. 1.6. Вплив товщини плівки електроліту на катодну поляризацію заліза в 0,1N NaCl: 1 – об'єм електроліту; 2 – 330 мкм; 3 – 165 мкм; 4 – 100 мкм [1].

Таблиця 1.1

Залежність швидкості катодного процесу відновлення кисню на залізі від товщини плівки електроліту, мкА/см^2 [1]

$E_{\text{Н.В.Е.}}, \text{мВ}$	В об'ємі електроліту	Товщина плівки, мкм		
		330	165	100
-600	55	85	120	185
-700	70	100	136	225

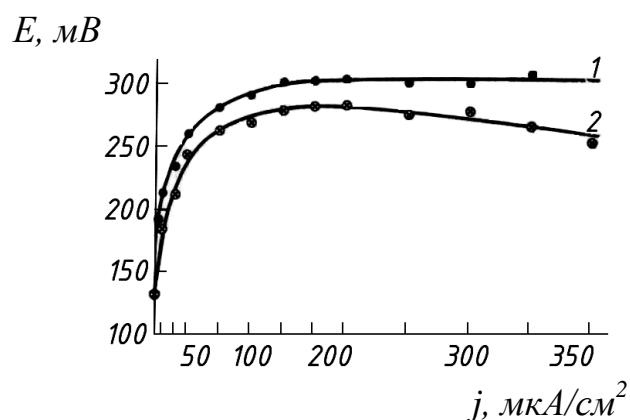


Рис. 1.7. Анодні поляризаційні криві заліза в 0,1N NaCl:

1 — об'єм електроліту; 2 — плівка 70 мкм [1].

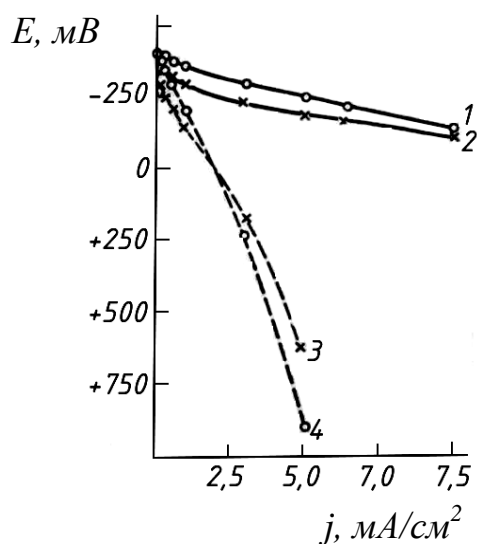


Рис. 1.8. Анодні поляризаційні криві заліза в 0,1N NaCl та

0,1N Na_2SO_4 : 1 — 0,1N Na_2SO_4 , об'єм; 2 — 0,1N NaCl, об'єм;

3 — 0,1N Na_2SO_4 , плівка 160 мкм ; 4 — 0,1N NaCl, плівка 160 мкм [1].

1.3. Огляд методик щодо досліджень атмосферної корозії з урахуванням кліматичних особливостей

Під час вивчення процесів, що протікають в тонких плівках, необхідно мати точно фіксований шар електроліту, який не змінюється за товщиною в часі. Тому роботи з тонкими плівками треба проводити в герметично закритій і термостатованій камері, вологість повітря в якій підтримується на постійному рівні, що забезпечує потрібну товщину плівки протягом експерименту.

Отримання атмосфери із заданою вологістю досягається пропусканням потоку повітря через насичені розчини солей, які підтримують певну відносну вологість. На рис. 1.9 наведено установку для електрохімічних досліджень в тонких шарах електролітів з різним газовим складом атмосфери. Установка складається з очисної частини А і робочої – Б, в яких проводиться зволоження або очищення повітря.

Очищене повітря надходить в спеціальні посудини, на дно яких наливається насичений розчин солі, що створює потрібну відносну вологість. Для отримання відносної вологості 98 % повітря необхідно пропускати через дистильовану воду, підігріту на 2-3° вище кімнатної температури. Для отримання інших значень відносної вологості повітря пропускається через розчини насичених солей (NaCl забезпечує відносну вологість 76 %, NaNO_2 – 66 %, ZnSO_4 – 42 %).

При пропусканні через систему повітря з відотною вологістю 98 %, як показали вимірювання, товщина плівки електроліту практично не змінюється. При пропусканні повітря зі зниженою вологістю буде змінюватись і товщина плівки електроліту [1].

В лабораторних умовах з моделюванням циклів зволоження-висихання електрохімічні дослідження та дослідження кінетики корозії поверхні металу, яка вкрита тонкими шарами електроліту, в тому числі адсорбційними, запропоновано проводити за допомогою зонда Кельвіна (Кельвін-зондова силова мікроскопія) [47-49].

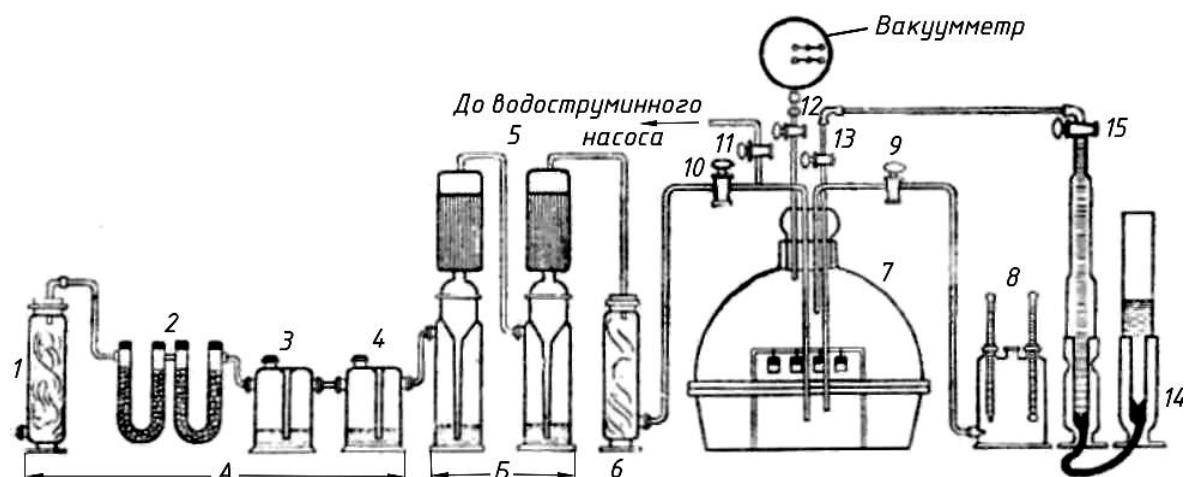


Рис. 1.9. Установка для дослідження атмосферної корозії металів при різному складі повітряної атмосфери [1]:

1-4 – очисна система;

5 – посудини для створення певної відносної вологості;

6 – колонка для затримання частинок солей, а також капель води;

7 – ексикатор, в якому розміщені зразки;

8 – психрометр, який контролює вологість повітря;

9-13, 15 – крани;

14 – газова бюретка.

Представляють інтерес також результати лабораторних досліджень атмосферної корозії, в яких при моделювання конденсації вологи за допомогою системи охолодження, корозійна поведінка та площа поверхні, що прокородувала, були практично однакові з отриманими в натурних умовах, тому що початкову атмосферну корозію вуглецевої сталі можна змодельовати в камері, контролюючи температуру, відносну вологість та температуру матеріалу [50].

Розвиток нових прискорених методів випробувань, які моделюють корозію сталі, захищену покриттями, в натурних умовах, запропоновано проводити на підставі даних, отриманих у типових місцях експозиції (мостах, під жолобами, місцях з різним кліматом) паралельно з кородуючими тестовими зразками [51-53]. Класифікація для різних видів досліджень повинна базуватися на розумінні процесів корозії разом з обґрунтованими інженерними рішеннями. В результаті проведених прискорених випробувань корозійної стійкості (в 3 % NaCl, камері соляного туману) для низьколегованих та нелегованих сталей паралельно з довготривалими випробуваннями (5 років) на станції атмосферної корозії встановлено задовільну кореляцію, що дало можливість прогнозувати тривалу поведінку сталей та багатьох схожих матеріалів в умовах атмосферної корозії, базуючись тільки на результатах прискорених випробувань [52]. Відмічено, що поєднання високої вологості й температури в більшій мірі впливають на атмосферну корозію, ніж наявність в атмосфері SO_2 і хлоридів [27].

Визначення швидкості атмосферної корозії нелегованої сталі двічі на тиждень методом поляризаційного опору за допомогою чутливих корозійних давачів [54] показали, що швидкості корозії дуже сильно залежать від кліматичних умов, які вносять зміни до кінетики корозії. Проникнення атмосферної корозії нелінійне з часом [55] внаслідок накопичення продуктів корозії на металевій поверхні. Для опису атмосферних корозійних процесів як функції часу [56] запропоновано лінійний білогарифмічний закон на основі математичної моделі, яка враховує комплексний вплив чинників атмосферної корозії [57]. Важливим аспектом лінійного білогарифмічного закону є те, що він

полегшує прогнозування корозійного стану на строк до 20-30 років за проведення прискорених випробувань [56].

Вищевикладений методичний підхід до дослідження атмосферної корозії в контрольованих умовах за різних температур та відносної вологості повітря, безсумнівно, корисний при моделюванні та дослідженні впливу різних атмосферних умов.

1.4. Методологія і сучасні засоби дослідження атмосферної корозії

В теперішній час для контролю корозивності атмосфери відносно матеріалу конструкцій використовують різні методи: електрохімічні (метод поляризаційного опору, електрохімічного шуму, імпедансної спектроскопії) [58], резистивний та масометрію. Для визначення швидкості корозії застосовують електрохімічні та резистивні давачі і корозійні зразки-свідки [59]. Існує багато типів давачів і різні підходи до їх використання. Нижче розглянуто основні підходи до моніторингу корозії з використанням давачів.

– *Визначення корозійних ефектів безпосередньо* – можливе за допомогою електрохімічних давачів, зокрема, давачів електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS). Такий підхід може бути придатним для моніторингу ділянки невеликої площі. Моніторинг великої ділянки потребує використання багатьох давачів.

– *Вимірювання корозивності навколишнього середовища.* Давачі корозивності чутливі до зміни корозивності середовища, що корелює зі швидкістю корозії матеріалу конструкції. Наприклад, гальванічні давачі можуть вказувати на тривалість зволоження, резистивні – на корозію металевих елементів. Точність вимірювання такими давачами пов'язана з калібруванням відносно контрольованої конструкції, тому вони потребують обережності в застосуванні на ділянках з захисними органічними покриттями.

– *Вимірювання параметрів навколишнього середовища* (макро- та мікроклімату) для створення прогнозної моделі початку та розвитку корозійних

процесів для комплексного спостереження за деградацією елементів конструкції під час експлуатації.

– *Визначення складу продуктів корозії* за допомогою хімічних сенсорів може вказувати на наявність специфічних іонів, які утворились внаслідок взаємодії металоконструкції з навколишнім середовищем. Перевагою хімічних сенсорів є можливість непрямого контролювання великих площ, де накопичуються продукти корозії, наприклад, трюми кораблів. Їх недолік – недовговічність та нестійкість до впливу забруднюючих речовин.

Контроль корозивності доцільно проводити за допомогою окремих давачів або їх комбінації, що дозволяє прогнозувати корозійну ситуацію [60].

Загальні відомості про давачі атмосферної корозії. Електрохімічними давачами називають пристрої, в яких аналітичний сигнал забезпечується протіканням електрохімічного процесу, призначені для визначення швидкості корозії металу в середовищах з різною корозивністю. Порівняно зі звичайними аналітичними приладами давачі характеризуються портативністю, простотою конструкції, відносно низькою вартістю. Провідними компаніями на світовому ринку з виробництва давачів швидкості корозії металів в газоподібних середовищах з застосуванням методів поляризаційного опору та резистивного є компанії: Pepperl+Fuchs (США), Rohrbach Cosasco Systems (США), Metal Samples Corrosion Monitoring Systems (США), Cormon (Англія), Luna Innovations Incorporated, Analatom Ins. (США) тощо. Принцип дії та технічні характеристики деяких існуючих давачів наведені нижче.

Давачі резистивного типу. Системи резистивного типу базуються на фундаментальній концепції, яка ґрунтується на тому, що при дії на метал корозійно-активного середовища відбувається зменшення поперечного перерізу активного елементу, що приведе до збільшення електричного опору. Зростання опору описується відомим фізичним співвідношенням, яке дозволяє точно визначити втрату ваги:

$$R = \frac{\rho l}{S}, \quad (1.2)$$

де ρ – опір матеріалу;

l – довжина матеріалу;

S – площа поперечного перерізу.

Для заданої довжини металевого елемента його опір змінюється зворотно пропорційно площі поперечного перерізу. Визначення швидкості корозії проводяться шляхом порівняння опору експонованого електроду з електродом, герметично запаєним в тілі давача.

Давачі компанії Rohrbach Cosasco Systems. Давач атмосферної корозії (модель 600) розроблений для моніторингу корозії газових середовищ. Зовнішній вигляд давача наведено на рис. 1.10, з якого видно, що тонка смужка з вуглецевої сталі приклеюється до тонкого листа з епоксидної смоли та приєднується з другого боку до спеціального кабелю корозиметра. Одна половина металу піддається дії корозивного середовища для здійснення вимірювань, другу половину ізолюють, і вона працює як електрод порівняння. Елементи – смужки металу мають товщину від 0,1 мм до 0,2 мм: корисний діапазон вимірювань дорівнює половині вихідної товщини чутливого елемента давача. Давач можна розмістити на поверхні металоконструкції для моніторингу ефективності катодного захисту споруди. Технічні характеристики: температурний діапазон від мінус 40 °C до 121 °C; матеріал оправи – епоксидна смола G-10.

Давачі атмосферної корозії (модель 610) призначені для контролю корозійної агресивності повітря в приміщеннях виробництв, в яких працюють двигуни, поруч із вихлопними трубами. Зовнішній вигляд давачів та систему моніторингу навколишнього середовища наведено на рис. 1.11. Давачі є чутливими у двох діапазонах товщин: 25 нм та 250 нм. Незважаючи на те, що точні вимірювання швидкості корозії можна виконати якщо втрати маси менше ніж 1 % від загальної товщини давача, щоденні вимірювання можна проводити навіть у м'яких або помірних корозійних умовах. У зв'язку з широким використанням електроніки та комп'ютерної техніки у виробничих приміщеннях стало необхідним контролювати склад атмосфери та захищати чутливе обладнання за допомогою систем, які регулюють температуру і вологість,

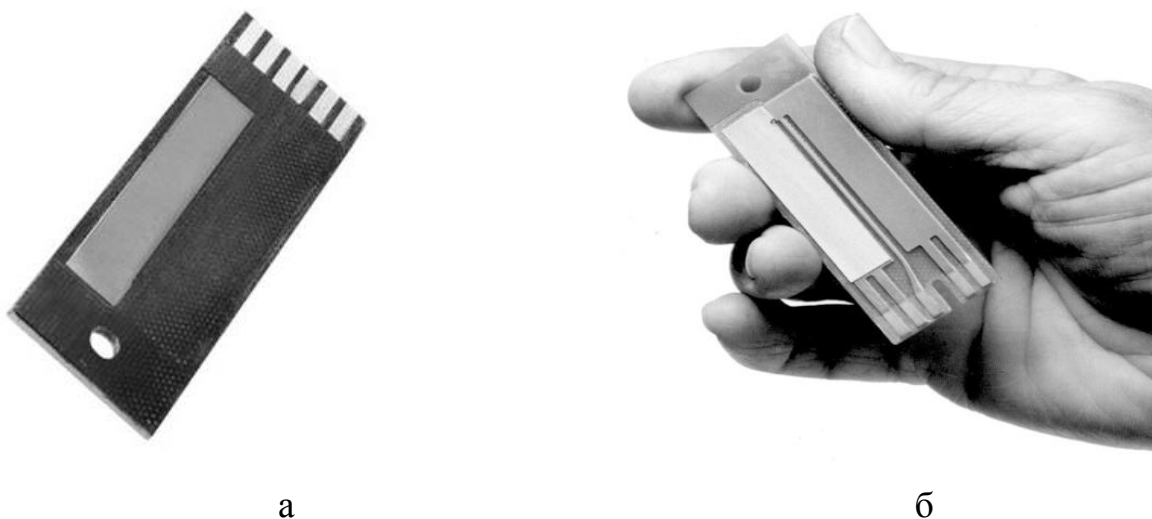
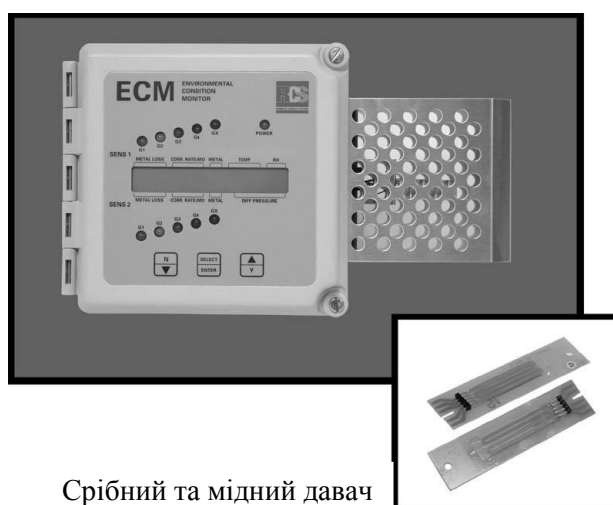


Рис. 1.10. Давач атмосферної корозії (модель 600), виготовлений компанією Rohrback Cosasco Systems [61]:

а – загальний вигляд;

б – у розібраному вигляді.



Срібний та мідний давач

Рис. 1.11. Срібний та мідний давачі атмосферної корозії (модель 610) та система моніторингу середовища, що виготовляються компанією Rohrback Cosasco Systems [62].

видаляють корозійно-активні компоненти середовища завдяки використанню вугільних фільтрів. Для досягнення цієї мети компанією Rohrbach Cosasco Systems розроблено давач атмосферної корозії (модель 610), який заздалегідь інформує про необхідність заміни фільтра, що дозволяє запобігти виходу з ладу коштовного чутливого обладнання.

Давачі компанії Cormon. Компанія Cormon, Англія, виробляє два види давачів резистивного типу, що працюють в атмосферних умовах, Cormon ER та Cormon CEION [63, 64]. Обидва види давачів виготовлюють з міді, срібла та інших металів, застосовують для швидкого інформування виходу з ладу систем повітряної вентиляції. Давачі Cormon CEION відрізняються від існуючих здатністю точно вимірювати втрату металу товщиною від 1 до 2 нм, тобто їх роздільна здатність в 100 раз краще традиційних пристроїв електричного опору. Зазвичай, використовуючи стандартний метод експонування двох зразків в 1 % розчині хлориду натрію протягом 10 годин втрата металу складатиме від 10 до 10,5 нм/год, що вказує на те, що різниця корозійної чутливості елементів давача може бути проконтрольована. Це дає можливість визначати втрату товщини матеріалу 1 нм протягом 5 хв.

Давачі поляризаційного опору. Давач поляризаційного опору μ LPR компанії Analatom Ins. забезпечує кілька переваг, які включають мініатюрність, двопарну конфігурацію електродів, швидке вимірювання швидкості корозії. Давачі призначені для корозійного моніторингу в атмосферних умовах [65] промислових трубопроводів, мостів, будівельних конструкцій, літаків, військової техніки тощо, в тому числі, під захисним покривом, як окремо [65], так і у складі давачів комбінованого моніторингу (рис. 1.12) [60].

Чутливий елемент давача містить два електроди з одного матеріалу товщиною від 150 до 250 мкм, які виготовляють методом фотолітографії. Електроди приклеюють шаром клею 1 мм на поверхні поліамідного матеріалу Karton товщиною 2 мм. Дослідження в кліматичній камері за циклічного впливу соляного туману впродовж 60 діб показали кореляцію між давачами μ LPR та купонами масометрії в межах 95 % [66]. Одночасне оцінювання корозивності

середовища за допомогою двадцяти чотирьох давачів μLPR забезпечує імовірнісний набір даних для прогнозування корозійних процесів [60]. Але, зменшення товщини електродів підвищує з часом похибку вимірювань внаслідок більш швидкого руйнування електродів через корозію [65].

Давачі Luna Innovations Incorporated. Модуль з давачами, змонтований в одному вузлі, дозволяє проводити контроль комплексу параметрів навколишнього середовища (v_k , E_k , електричний опір ER , відносну вологість, вміст хлоридів тощо) для оцінювання його корозивності [67, 68].

Багатоелектродні давачі nanoCorr компанії Corr Instruments [69] з вуглецевої сталі розроблено для моніторингу у реальному часі корозивності різних середовищ (вологих газових, водних, нафто-водних, ґрунту, бетону), ефективності катодного захисту об'єкту шляхом вимірювання швидкості залишкової корозії тощо, рис. 1.13 [70-71]. Нижня межа чутливості давача $5 \cdot 10^{-4}$ мм/рік [68].

Метод поляризаційного опору оснований на тому, що біля безструмового потенціалу $E_j=0$, в тому числі біля потенціалу корозії $E_k=0$, існує лінійна залежність потенціалу від струму (рис. 1.14). При зміні потенціалу на (10-20) мВ від $E_k=0$ струм корозії зворотно пропорційний потенціалу, або поляризаційному опору [72-77]:

$$j_k = \frac{B}{R_p}, \quad (1.3)$$

де B – константа, яка є комбінацією емпірично визначених анодного та катодного Тафелевських нахилів, для випадку коли корозійний процес знаходиться під змішаним анодно-катодним контролем, дорівнює

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)}, \quad (1.4)$$

R_p – поляризаційний опір.

Схему еквівалентної електрохімічної комірки наведено на рис. 1.15.

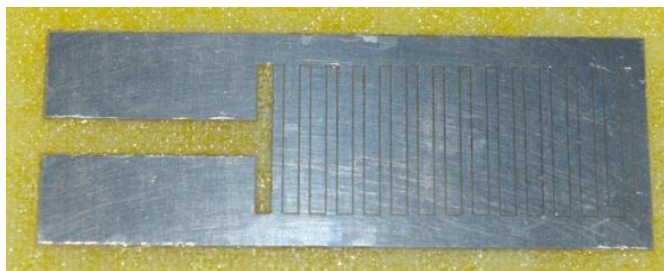
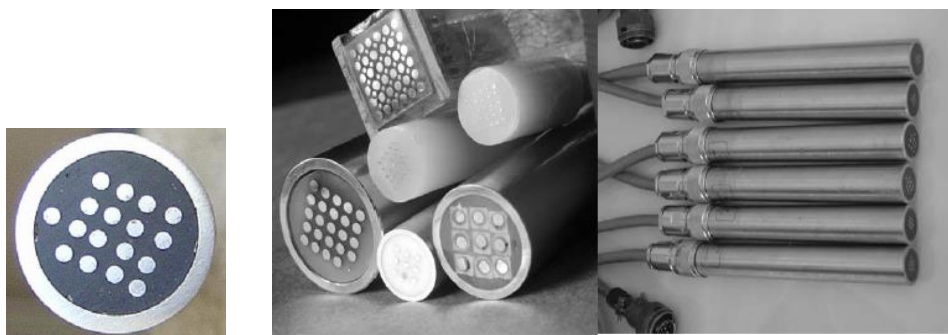
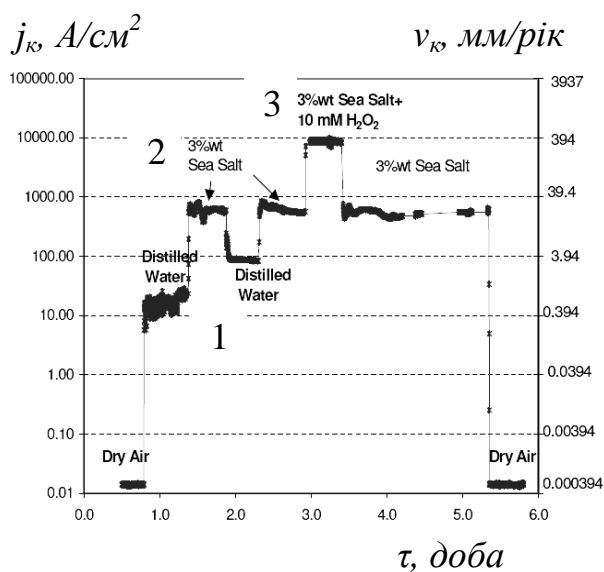


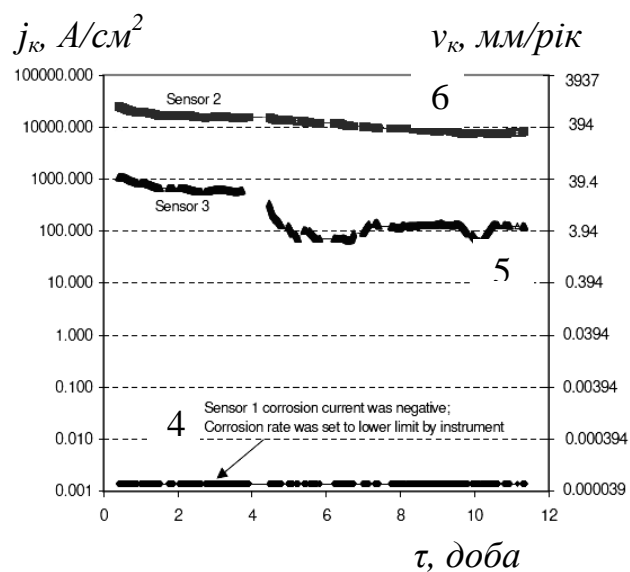
Рисунок 1.12 – Давач поляризаційного опору μ LPR [65, 67].



а



б



в

Рисунок 1.13 – Багатоелектродні давачі для моніторингу корозивності середовищ та ефективності катодного захисту (а) і демонстрація результатів вимірювання в умовах зміни властивостей середовища (б) та поляризації (в): 1 – дистильована вода; 2 – морська вода; 3 – морська вода + 10 ммоль перекису водню; 4 – за катодної поляризації; 5 – за потенціалу корозії; 6 – за анодної поляризації [69-71].

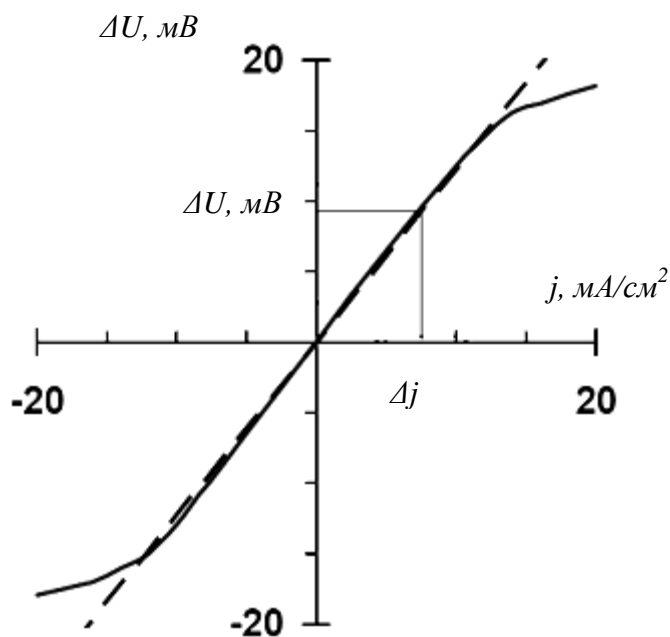


Рис. 1.14. Поляризаційна крива заліза біля потенціалу корозії [78].

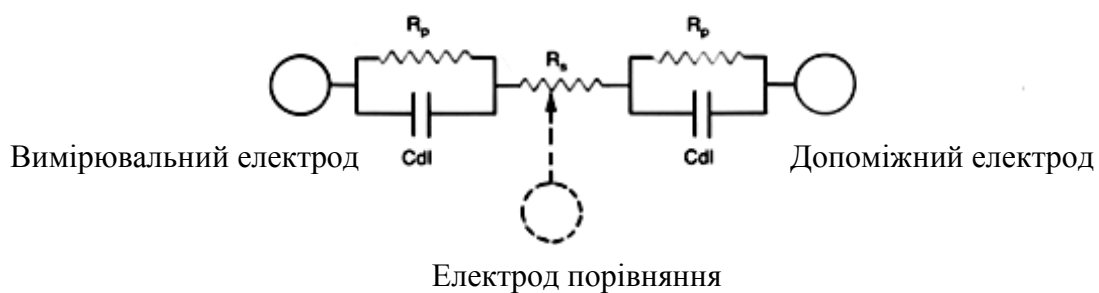


Рис. 1.15. Еквівалентна схема електрохімічної комірки в корозивному середовищі [78]: R_p – поляризаційний опір; R_s – опір електроліту між електродами; C_{dl} – ємність подвійного шару границі розподілу рідина-метал.

За поляризації електродів в декілька мілівольт між робочим та допоміжним електродами R_p електрика витрачається на заряд ємності C_{dl} подвійного електричного шару (ПЕШ), а потім на фарадеевський процес, тобто струм спочатку протікає через ємність C_{dl} , ПЕШ і розчин з опором R_s . Вимірявши струм, що протікає між електродами та знаючи наведений потенціал, опір $2R_p + R_s$ можна обчислити за законом Ома. Якщо опір електроліту R_s малий, то ним можна знехтувати та вимірювати поляризаційний опір. З поляризаційного опору можна обчислити швидкість корозії, використовуючи експериментальну константу B .

Донедавна вважали визначення константи B треба здійснювати експериментально, або вибирати за літературними даними [79]. Аналіз кривих, виконаний графічним способом [80], також дає можливість визначати значення b_a та b_c . Перевага обчислень полягає в тому, що значення постійних Тафеля визначають за потенціалу корозії.

Для отримання повної поляризаційної кривої системи метал-електроліт переважними є випадки, коли систему використовують для вивчення корозії за дуже великий період часу або для великого числа визначень сили струму корозії.

Припускаючи, що значення b_a та b_c помітно не змінюються в часі, отриману константу B можна використовувати для всіх випадків подальшого розрахунку. У подібний спосіб константу B можна обчислити на основі літературних даних для аналогічних корозійних систем. У табл. 1.2 наведені теоретичні значення константи B для найнижчих і найвищих теоретично очікуваних значень постійних Тафеля b_a і b_c в середовищах з різним контролем. Константа B може змінюватися від 6,5 до 52,11 мВ.

Неелектрохімічний метод (метод масометрії) визначення констант наведений у роботі [79], за якого поляризаційний опір реєструвався як функція часу, а величина B приймалася довільною. В кінці експерименту визначали втрати маси випробуваного зразка і з цієї величини обчислювали середню швидкість корозії. Константу обчислювали для умови, за якої сумарна корозія

(електрохімічні дані) дорівнює втратам маси зразка. У разі дуже малих значень втрат маси зразка або часу випробувань цей метод непридатний.

Таблиця 1.2

Теоретичні значення константи В [79, 81]

b_a , мВ	Значення В, мВ, за постійної Тафеля b_c , мВ			
	30	40	120	∞
30	6,51	7,4	10,42	13,03
40	7,44	8,68	13,03	17,37
120	10,42	13,03	26,05	52,11
∞	13,03	17,33	52,11	-

Стерн і Уісерт [80] вперше показали, що за умови невизначеності постійних Тафеля похибка визначення швидкості корозії може досягати 50 %. Похибка для сили струму корозії, обумовлена відсутністю надійних відомостей про значення b_a та b_c , становить <10 %, якщо $b_a = (62-76)$ мВ, $b_c = (69-226)$ мВ. Похибка найбільша для сили струму корозії при $b_a/b_c < 1$ [80].

Перевагами методу поляризаційного опору є те, що він дозволяє на ранніх стадіях виявити небезпечні параметри проведення виробничих процесів, які згодом можуть привести до корозійних руйнувань, вивчити кореляцію змін параметрів процесів і корозивності системи. Метод поляризаційного опору також використовують для оцінювання ефективності застосування інгібіторів, різних способів підготування корозивних середовищ, виявлення оптимальних умов проведення виробничих процесів. Точність визначення швидкості корозії цим методом залежить від багатьох чинників, найважливіші з яких:

- рівняння 1.3 справедливе в області початкових лінійних ділянок поляризаційних кривих при невеликих відхилах потенціалу електрода від потенціалу корозії (до 10 мВ). При великих величинах поляризації можуть спостерігатися суттєві помилки (до сотень відсотків) порівняно з аналітичними методами;

– необхідність забезпечення якості підготування поверхні електродів, застосування електродів досить великої площі, щоб уникнути впливу крайового ефекту і можливості протікання щілинної корозії, а також контактної корозії в області струмопідводу до зразків [82].

З вищенаведеного огляду зрозуміло, що для контролю атмосферної корозії промислових об'єктів, літаків, під захисними покриттями тощо застосовують давачі поляризаційного опору. Однак, в літературі обмежені дані щодо основних характеристик давачів (вимірюваних струмів, констант тощо), методичних підходів щодо визначення швидкості корозії за допомогою розглянутих давачів та інтерпретації отриманих експериментальних результатів. В літературі відсутні дані щодо адаптації методу поляризаційного опору та давачів в умовах пониженої вологості повітря, коли утворюються адсорбційні плівки вологи, за наявності градієнта температур між металоконструкцією та повітрям, не визначено вплив товщини плівки вологи на константу методу. Це підкреслює актуальність проведених досліджень.

1.5. Розвиток теоретичних основ методу поляризаційного опору для моніторингу в тонких плівках

Засновниками метода поляризаційного опору є С. Вагнер та Б. Трауд. М. Стерном метод впроваджений в практику. Значний вклад у розвиток методу внесений Л.І. Антроповим, Ю.С. Герасименком, В.І. Сорокіним [84-89], а С.Г. Поляковим [84-86] метод застосовано в умовах тонкоплівкової корозії.

Відомо, що багато видів корозійного руйнування металів протікають в тонких плівках електролітів [90-92]. За тонкоплівковим механізмом розвиваються процеси корозії металів в атмосфері, в ґрунті, в обводнених вуглеводнях (нафті, природному газі, нафтопродуктах) [93-98], під захисними покриттями (полімерними, лакофарбовими), під шарами змащувальних та інших матеріалів. Товщина плівок вологи в цих умовах змінюється від декількох моношарів молекул води до фазових плівок в десятки та сотні мікрон [94].

Однак, слід відмітити, що застосування електрохімічних методів корозійного моніторингу для спостереження за тонкоплівковою корозією утруднене внаслідок високого омичного опору приелектродного шару кородуючого металу: омична складова в цьому випадку стає близькою за порядком величини до поляризаційної складової, рис. 1.16, а. Цих недоліків можна уникнути, якщо використовувати електрохімічні комірки з коповерхневим розташуванням електродів (рис. 1.16, б).

До еквівалентної електричної схеми звичайної двоелектродної комірки для електрохімічних вимірювань входять: поляризаційний опір R_p та ємність C_p першого та другого електродів, опір ізоляції між електродами R_i (рис. 1.17). З рис. 1.17 випливає, що для отримання результатів з найменшою похибкою під час електрохімічних вимірювань (інтерес представляють R_p та R_s , але не R_i) опір ізоляції між електродами має значно перевищувати сумарний опір електроліту та поляризаційний опір електродів, тобто необхідним є виконання умови:

$$R_i \gg R_{p1} + R_s + R_{p2}, \quad (1.5)$$

де R_s – омичний опір електроліту.

Величина R_s залежить від товщини електроізолювального прошарку між електродами p . R_s тим менше, чим менше p .

Звідси витікає, що точність та об'єктивність вимірювань поляризаційного опору тим вище, чим тонше прошарок між електродами та більше його електричний опір в порівнянні з сумою $R_{p1} + R_s + R_{p2}$.

Звичайні двоелектродні комірки, рис. 1.16, а, мають, принаймні, два принципові недоліки, що впливають на похибки вимірювань:

- велику площу контакту ізольованої (неробочої) поверхні електродів з електролітом;
- велике відношення площі ізольованої поверхні електродів до площі робочої поверхні.

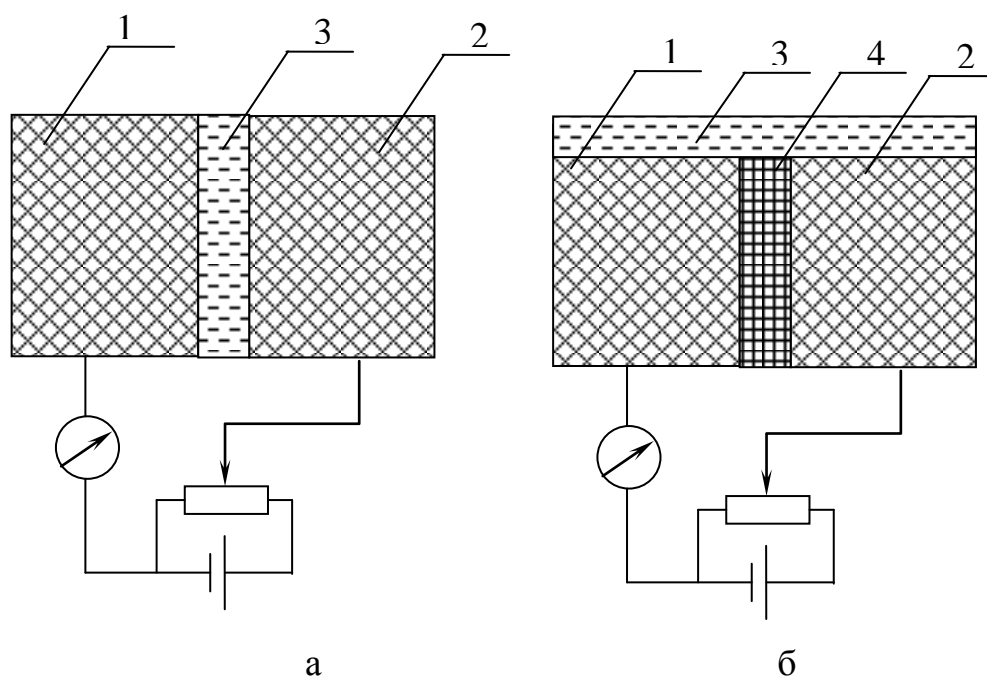


Рис. 1.16. Схеми електрохімічних вимірювань на електродах в об'ємі розчину та в тонких плівках, при паралельному (а) і коповерхневому (б) розташуванні електродів [94]:

1 – робочий електрод; 2 – допоміжний електрод; 3 – електроліт;
4 – електроізолюючий прошарок.

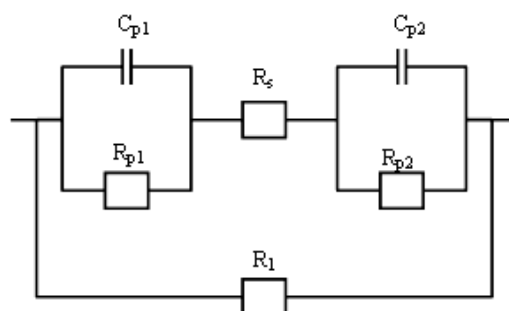


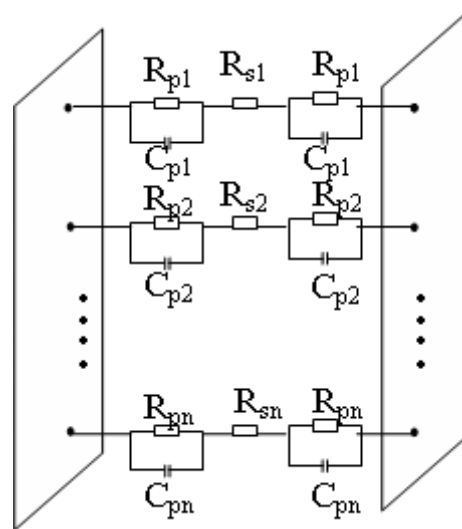
Рис. 1.17. Еквівалентна електрична схема двоелектродної комірки [94]:

C_{p1} та C_{p2} – поляризаційні ємності на першому та другому електродах;
 R_{p1} та R_{p2} – поляризаційні опори першого та другого електродів;
 R_s – омичний опір розчину;
 R_1 – опір ізоляції.

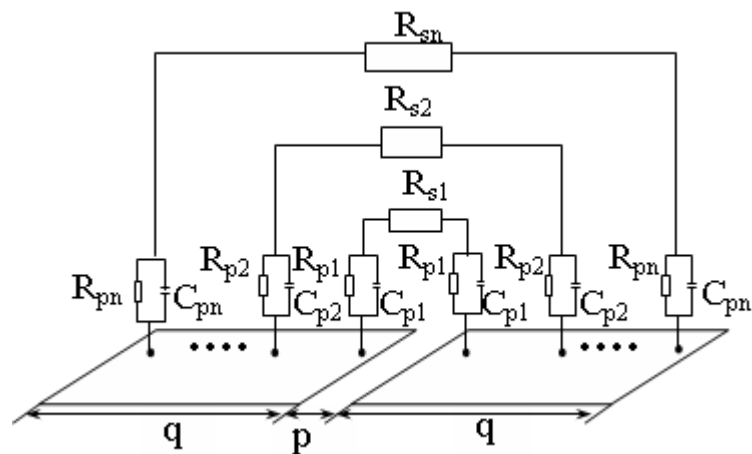
Перший недолік обмежує опір ізоляції між електродами. Як витікає з роботи [94], він не перевищує величини $1 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ при встановленій товщині ізолюючого прошарку (50 - 100 мкм). Це означає, що багатоелектродні системи непридатні для використання в тих умовах, коли сума $R_{p1} + R_s + R_{p2}$ близька за порядком до величини $1 \cdot 10^5 \text{ Ом}$, що відповідає низьким значенням R_p ($\sim 1 \cdot 10^3 \text{ Ом}$). За допомогою таких систем вимірювання можна проводити в умовах, коли значення швидкості корозії досить високі, $\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ мм/рік}$.

Другий недолік приводить до того, що внаслідок недосконалості шару ізоляції, електроліт, який повинен контактувати тільки з робочою поверхнею електродів, затікає між шаром ізоляції та металом. В результаті в багатьох електродних системах суттєво та неконтрольовано змінюється істина робоча поверхня, що знижує точність вимірювань. Явище затікання електроліту зменшує також опір ізоляції.

Все це вказує на те, що звичайні електрохімічні комірки непридатні для корозійного моніторингу в тонких шарах електролітів, особливо в умовах атмосферної корозії, коли омичний опір середовища великий, а швидкість корозії відносно мала. Еквівалентні електричні схеми вимірювань при паралельному та коповерхневому розташуванні електродів наведено на рис. 1.18. З наведеної схеми витікає, що коповерхневисть електродів може привести до того, що між досить віддаленими від ізолюючого прошарку ділянками електродів сума омичного та поляризаційного опорів значно перевищить ту саму величину для ділянок, що безпосередньо примикають до ізолюючого прошарку. Це може стати причиною випадіння віддалених ділянок з вимірювань, що приведе до помилок у визначенні v_k та зменшення реальної площі кородуючих поверхонь електродів.



а



б

Рис. 1.18. Еквівалентні електричні схеми багатоелектродних систем [94]:

а – пласкопаралельне розташування електродів;

б – коповерхнєве розташування електродів.

Задачу про критичні параметри електродів для вимірювань в тонких плівках електролітів в загальному вигляді було вирішено в роботах [92-94].

Отримано рівняння для розрахунку омичного опору плівки електроліту R_s товщиною h , що знаходиться на поверхні коповерхневих електродів з параметрами: q - ширина, l - довжина електродів та p - товщина електроізолюючого прошарку (рис. 1.16, б). Оскільки обидві суміжні частини коповерхневого електроду є робочими, то справедлива рівність [94]:

$$R_s = \frac{\rho \left[q \ln \left(1 + \frac{2p}{q} \right) + 2p \ln \left(1 + \frac{q}{2p} \right) \right]}{4l \left[h \ln \sqrt{\frac{\left(\frac{q}{2} + \frac{p}{2} \right)^2 + h^2}} + \frac{q+p}{2} \operatorname{arctg} \frac{2h}{q+p} - \frac{p}{2} \operatorname{arctg} \frac{2h}{p} \right]} , \quad (1.6)$$

де ρ - питомий опір плівки електроліту на поверхні металу.

Це рівняння є основним при розрахунку омичного опору електроліту, що знаходиться на поверхні коповерхневих електродів.

За умови, що $q \gg p$ рівняння (1.6) можна спростити [94]:

$$R_s = \frac{\rho p \left(\ln \frac{q}{2p} + 1 \right)}{2lh \ln \frac{q}{p}} . \quad (1.7)$$

У роботах В.О. Кузнецова, С.Г. Полякова, Ю.С. Герасименка [92-94] виведено співвідношення між шириною електрода q та товщиною електроізолюючого прошарку p :

$$p_{\text{крит.}} \approx 0,1 q_{\text{крит.}} , \quad (1.8)$$

що дозволяє оцінити критичні параметри коповерхневих електродів давачів, за допомогою яких можна виміряти швидкість корозії v_k в шарі електроліту з визначеними питомим опором ρ та товщиною плівки вологи h з похибкою менше ніж 10 %:

$$q_{\text{крит.}} = \sqrt{\frac{15Kh}{v_k \rho}} , \quad (1.9)$$

де $q_{\text{крит.}}$ – критична ширина електрода, мкм;

K – стала, що визначається експериментально, $(\text{Ом} \cdot \text{см}^2) \cdot \text{мм/рік}$;

h – товщина плівки вологи, мкм;

v_k – швидкість корозії метала, мм/рік;

ρ – питомий опір електроліту, $\text{Ом} \cdot \text{см}$.

Визначено критичні параметри коповерхневих електродів для вимірювання швидкості корозії низьколегованих сталей в умовах атмосферної корозії. Прийнято, що питомий опір електроліту в цьому випадку менше за $1 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [94]. На основі літературних даних [94] можна стверджувати, що в плівках електролітів товщиною більше 10 мкм, швидкості корозії v_k низьколегованих сталей не перевищують величини 10 мм/рік. Підставляючи критичні величини $h=10$ мкм; $\rho=1 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $v_k=10$ мм/рік в рівняння (1.9) знайдемо, що коповерхневі електроди з параметрами $q \leq 400$ мкм та $p \leq 400$ мкм забезпечать вимірювання швидкості корозії сталей, в тому числі, зварних з'єднань з похибками менше ніж 10 % практично в будь-яких умовах тонкоплівкової корозії [94].

Однак, висновки, що зроблені в роботі [94], не були підтверджені на реальних об'єктах в умовах захисту від атмосферної корозії. В розвиток розширення сфери застосування методу поляризаційного опору проведена ця робота з розроблення давачів, чутливих в умовах утворення фазових та адсорбційних плівок вологи (води).

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 1

В результаті аналізу літератури щодо методичних підходів до дослідження атмосферної корозії та моніторингу корозійного стану металоконструкцій в умовах захисту від атмосферної корозії встановлено таке.

1. При розробленні методів визначення корозивності атмосфери найбільш значимими чинниками є вологість та температура повітря, перепад температур, зміна циклів «зволоження-висихання», наявність в повітрі кислотних оксидів, особливо, диоксиду сірки (промислова атмосфера), а також хлориду натрію (морська атмосфера), провідність тонкого шару електроліту, присутність твердих частинок, фізико-хімічні властивості продуктів корозії, тривалість утримання вологи на поверхні металу, конструкційні особливості споруди.

2. Атмосферна корозія перебігає в умовах присутності тонких плівок електроліту за електрохімічним механізмом при відносній вологості вище критичної (понад 70 %) внаслідок утворення адсорбційних плівок. За вологості близько 100 % утворюються фазові плівки.

3. Початкову атмосферну корозію вуглецевої сталі в контрольованих умовах можна змодельовати в камері шляхом контролю температури, відносної вологості та температури матеріалу, що дає можливість отримати суцільну тонку плівку вологи на поверхні товщиною близько 70 мкм, в якій корозійні процеси перебігають, переважно, з дифузійним контролем.

4. Зі зменшенням шару електроліту на поверхні металу відбувається зміна контролюючої стадії процесу корозії порівняно із об'ємом: катодна реакція (відновлення кисню) завжди прискорюється, а анодна – іонізація металу найчастіше сповільнюється.

5. Умови експлуатації в замкнутих об'ємах відрізняються від умов експлуатації на відкритому повітрі, тому що метал не піддається дії природних опадів (дощу, снігу) та прямому сонячному світлу, волога випаровується повільніше та залежить від конкретних умов експозиції. Плівки продуктів корозії,

що утворюються на поверхні металу на відкритому повітрі та в укритті, помітно відрізняються хімічним складом, структурою та захисними властивостями.

6. Показано, що для моніторингу атмосферної корозії, крім масометрії, застосовують методи електрохімічні (поляризаційного опору, імпедансу) та резистивний. Перевагами методу поляризаційного опору є можливість вимірювання швидкості корозії у реальному часі, обмеженнями – високий опір середовища, відсутність констант методу для вимірювань в умовах тонкоплівкової корозії.

7. Чутливі елементи давачів методу поляризаційного опору виготовляють дво-, три- або багатоелектродними. Мінімальні швидкості корозії, які здатні вимірювати ці давачі, близько $5 \cdot 10^{-4}$ мм/рік. Такі давачі призначені для промислових атмосфер і не адаптовані для вимірювання швидкості корозії в умовах пониженої вологості, наявності різниці температур між металевою конструкцією та повітрям.

8. Критичними параметрами коповерхневих електродів для вимірювання швидкості корозії низьколегованих сталей в умовах атмосферної корозії є ширина електрода та товщина електроізолюючого прошарку. Дотримання співвідношення між шириною електрода та товщиною електроізолюючого прошарку 1 до 10 дозволяє виміряти швидкість корозії в шарі електроліту з визначеними густиною та товщиною плівки води з похибкою не більше 10 %.

9. Для моніторингу атмосферної корозії сталевих конструкцій тривалої експлуатації з підвищеними вимогами до корозійної безпеки, в тому числі, в замкнутих об'ємах, в умовах проведення протикорозійних заходів (наприклад, підтримування пониженої вологості повітря) треба створити давач контролю швидкості корозії, чутливий в умовах низької вологості повітря; розробити відповідну методику, яка має містити вимоги до електрохімічних давачів, вимірювального блоку та проведення моніторингу.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкт досліджень

Об'єкт досліджень – електрохімічний давач, чутливий елемент якого виготовлений з вуглецевої конструкційної сталі марки Ст3, що застосовується для виготовлення металоконструкцій, які експлуатуються в атмосферних умовах.

Зі сталі 08кп виготовляли зразки для досліджень методом масометрії.

Хімічний склад сталей Ст3 та 08кп наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Хімічний склад сталей Ст3 та 08кп [99]

Марка сталі	Вміст, %								
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
Сталь Ст3	0,14- 0,22	0,05- 0,17	0,4- 0,65	<0,3	<0,05	<0,04	< 0,3	< 0,3	<0,08
Сталь 08кп	0,05 - 0,12	<0,3	0,25 - 0,5	<0,3	<0,04	<0,35	<0,1	<0,3	<0,08

2.2. Виготовлення зразків та давачів

2.2.1. Виготовлення зразків для масометричних досліджень.

Для досліджень методом масометрії з листів вуглецевої сталі 08кп виготовляли зразки прямокутної форми розміром (35×35×0,5) мм, зі сталі Ст3 – розміром (50×10×2) мм.

Підготування поверхні включало такі операції: шліфування наждаковим папером різної зернистості (від 40 до 5) до досягнення шорсткості, яку

контролювали приладом «Константа К5», від 5 до 10 мкм та знежирення оксидом магнію згідно з ГОСТ 4526 [100], промивання проточною, потім дистильованою водою, висушування фільтрувальним папером.

2.2.2. Виготовлення коповерхневих давачів для вимірювання швидкості корозії методом поляризаційного опору.

Технологія виготовлення давачів включала такі операції:

- виготовлення електродів чутливого елементу, який складався з однієї, двох та чотирьох електродних пар;
- збирання чутливого елементу;
- виготовлення основи (підложки);
- монтаж чутливого елементу на основі (підложці).

Виготовлення електродів давача. Електроди давачів виготовляли з вуглецевої сталі Ст3.

Сталеві пластини для чутливих елементів давачів, розміри яких наведені в табл. 2.2, вирізали на фрезувальному станку, потім шліфували на шліфувальному станку з допуском не більше 0,2 мм. В лабораторних умовах поверхні пластин додатково обробляли шліфувальним папером.

Після знежирення пластини оксидували (воронили) у розчині такого складу:

- гідроксид натрію – 150 г/л;
- нітрат натрію – 20 г/л;
- дистильована вода – 195 г/л.

Тривалість оксидування – 40 хвилин за температури кипіння розчину, критерій закінчення процесу – набуття поверхнею рівномірного чорного кольору.

Після оксидування пластини промивали гарячою водою близько 10 хвилин і висушували фільтрувальним папером.

До торців кожної оксидованої пластини припаювали струмовідводи.

Виготовлення чутливого елементу коповерхневого давача. Сталеві пластини, розташовані горизонтально та коповерхнево відносно один одного, склеювали спеціально виготовленим клеєм за такою рецептурою:

- епоксидна смола марки ЭД-20 – 5 масових частин;
- затверджувач (поліетиленполіамін) – 1 масова частина;
- оксид алюмінію (наповнювач), кваліфікації х.ч. згідно з ГОСТ 8136 [101] – 1 масова частина.

При виготовленні чутливого елементу *однопарного* давача на бокові поверхні кожної із сталевих пластин, які склеювали між собою, наносили рівномірний шар клею товщиною 0,5 – 1 мм. Пластини притискали одну до одної, розміщували на фторопластовій стрічці робочою поверхнею донизу та фіксували притискним пристроєм (фіксацію проводили з боків електродів) на фторопластовому столику установки, зовнішній вигляд якої наведено на рис. 2.1, а, схему розміщення електродів в установці – на рис. 2.1, б. Твердіння клею проводили за кімнатної температури протягом 24 годин.

При виготовленні чутливого елемента *багатоелектродних* давачів на бокові поверхні всіх пластин наносили клейову композицію одночасно та операцію склеювання проводили за допомогою пристрою так, як зазначено вище для двоелектродного давача.

Після завершення склеювання електродів давача місце припаювання струмовідводів електродів ізолювали.

Виготовлення основи (підложки). Теплопровідні підложки давачів виготовляли з листа технічного алюмінію АД0 товщиною 3 мм, розміри якої залежали від кількості електродних пар:

- для моделі № 2 (одна електродна пара) – 70 мм × 40 мм;
- для моделі № 3 (дві електродні пари) – 70 мм × 40 мм;
- для моделі № 4 (чотири електродні пари) – 70 мм × 45 мм.

Підготування алюмінієвої пластини до оксидування проводили за такою технологією:

- знежирювання у розчині Na_2CO_3 з концентрацією 80 г/л за температури 65 °С протягом 2-3 хвилини;
- промивання у проточній воді;
- травлення у розбавленому розчині азотної кислоти густиною 1,064 г/см³ (близько 11 %) до видалення темного нальоту;
- промивання у проточній, потім – в дистильованій воді, висушування фільтрувальним папером.

Підготовлену пластину анодували у розчині оксалатової кислоти концентрацією 40 г/л за кімнатної температури протягом 2 годин при густині постійного струму від 2,55 до 3,5 А/дм². Схема установки для анодування наведена на рис. 2.2. Після завершення процесу пластину промивали водопровідною водою протягом 10 хвилин, витримували протягом 10 хвилин у дистильованій воді за температури кипіння, висушували.

Монтаж давача. Зібраний зі сталевих пластин чутливий елемент давача монтували на анодованій алюмінієвій пластині за допомогою описаного вище клею. Залишки клею з робочої поверхні чутливого елемента давача видаляли через 24 години після повного затвердіння. Зачищення виконували наждаковим папером з зернистістю від 40 до 5 уздовж ізолюючого прошарку.

Характеристики досліджуваних коповерхневих давачів наведені в табл. 2.2. Ескіз одно-, дво-, чотирипарних давачів (моделі № 2-4) наведено на рис. 2.3, а-в, схему зборки чутливого елемента (3D-модель на прикладі чотирипарного) – на рис. 2.3, г. Як видно з табл. 2.2, товщина електродів однопарного давача моделі № 1 була майже втричі більша, а ширина електроізолюючого прошарку – удвічі, ніж у давача моделі № 2. Давач моделі № 1 на відміну від давачів моделей № 2-4 не мав основи з анодованого алюмінію.

Підготування давачів до роботи. Підготування давачів до роботи полягало у підготуванні поверхні чутливого елемента згідно з пунктом 2.2.1 та контролі відсутності електричного контакту між його електродами.

Тарування давачів. Тарування давачів за показником швидкості корозії проводили у розчині 0,1М NaCl, 3% NaCl та H₂O методом поляризаційного опору, описаним у пункті 2.5.2, у притискній комірці з органічного скла (рис. 2.4). Комірку встановлювали на гумову прокладку, яку розташовували на поверхні алюмінієвої основи давача та притискали за допомогою болта з нержавіючої сталі.

Таблиця 2.2

Геометричні розміри та характеристики складових елементів та давачів

Модель давача	Кількість, шт		Довжина електродів, l, мм	Ширина електродів, q, мм	Товщина електродів, δ, мм	Товщина електроізолюючого прошарку p, мм
	електродів	електродних пар				
1	2	1	45	10	5,8	від 0,300 до 0,325
2	2	1	50	10	2	від 0,150 до 0,200
3	4	2	50	2	10	від 0,065 до 0,070
4	8	4	50	3	2	від 0,120 до 0,140

Вимірювання проводили на трьох паралельних давачах протягом 3 годин. За даними вимірювань обчислювали середнє арифметичне значення швидкості корозії та середньоквадратичний відхил згідно з ДСТУ 3895 [102].

Достовірним вважали результат вимірювань швидкості корозії, відносна середньоквадратична похибка якого не перевищувала 20 %. Результати оцінювання похибок для досліджуваних моделей давачів в тарувальних розчинах наведено в табл. 2.3.

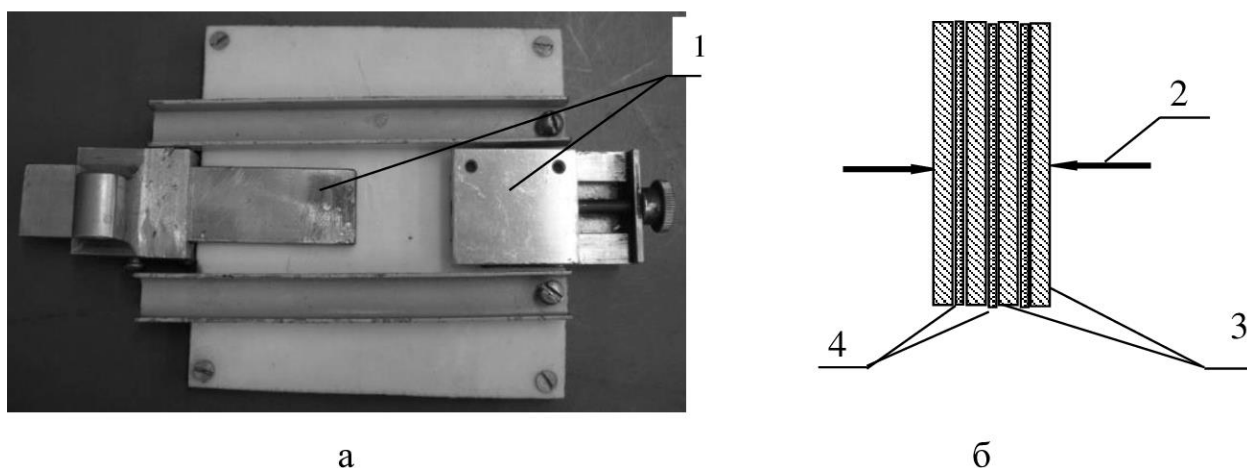


Рис. 2.1. Зовнішній вигляд установки для склеювання датчиків (а) та схема розміщення електродів під час склеювання (б):

- 1 – затискачі;
- 2 – напрямок стискання електродів;
- 3 – електроди;
- 4 – електроізолюючий прошарок.

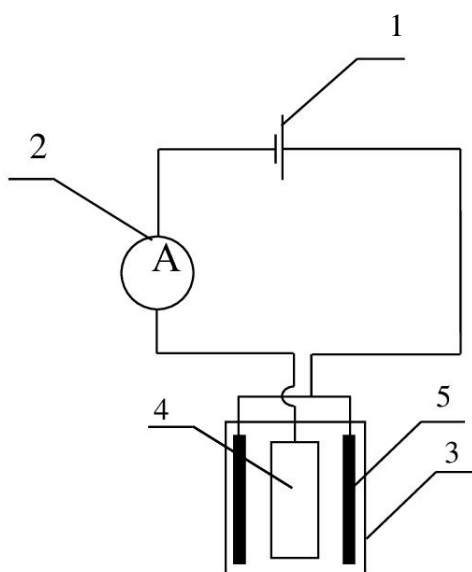


Рис. 2.2. Схема установки для оксидування алюмінію:

- 1 – джерело постійного струму (ДПС);
- 2 – амперметр (А);
- 3 – електрохімічна комірка;
- 4 – алюмінієва пластина (анод);
- 5 – свинцеві пластини (катоди).

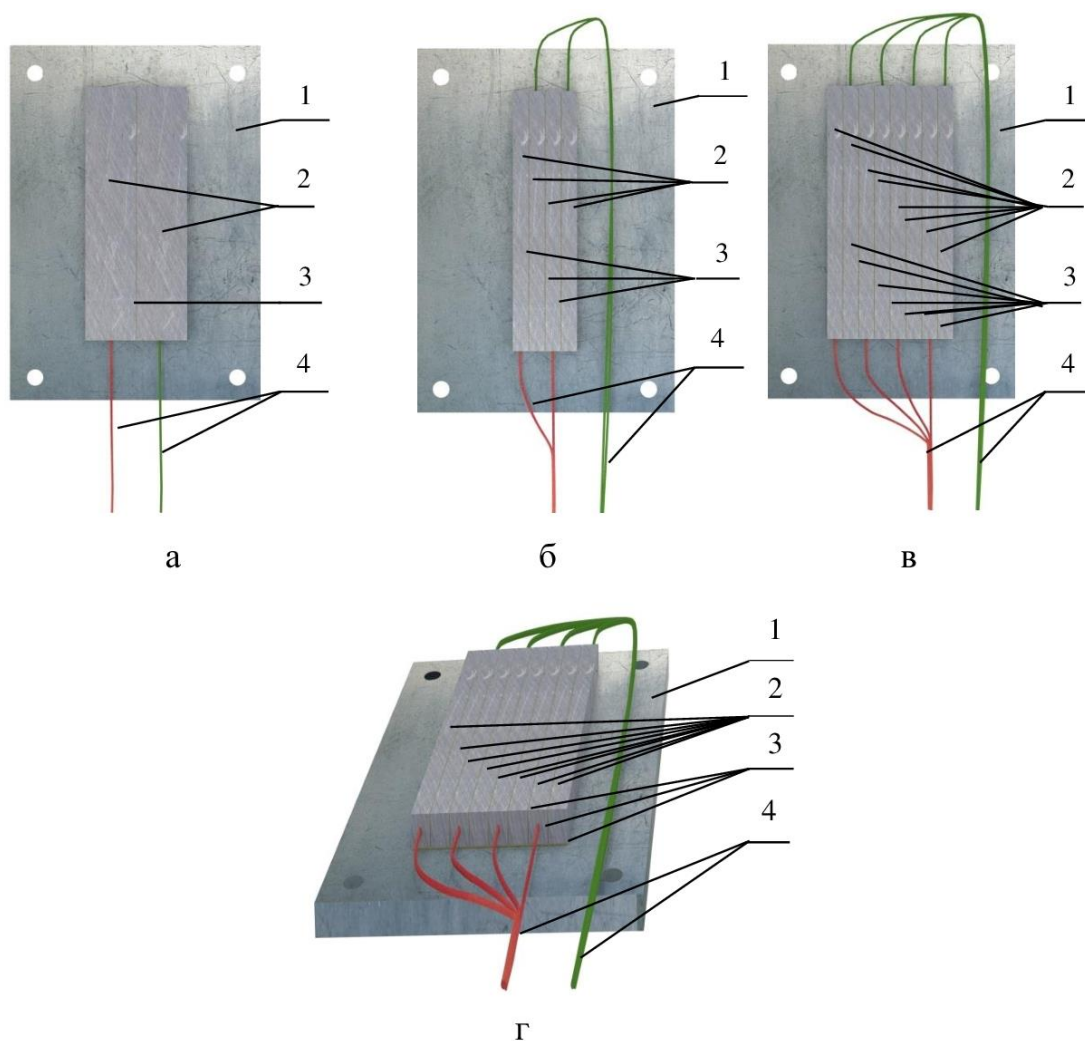


Рис. 2.3. Ескіз коповерхневих давачів:

а – давач з однією електродною парою (модель № 2);

б – давач з двома електродними парами (модель № 3);

в – давач з чотирма електродними парами (модель № 4);

г – 3D-модель давача з чотирма електродними парами (модель № 4);

1 – металева основа;

2 – електроди чутливого елементу давача;

3 – діелектричний прошарок;

4 – струмовідвід.

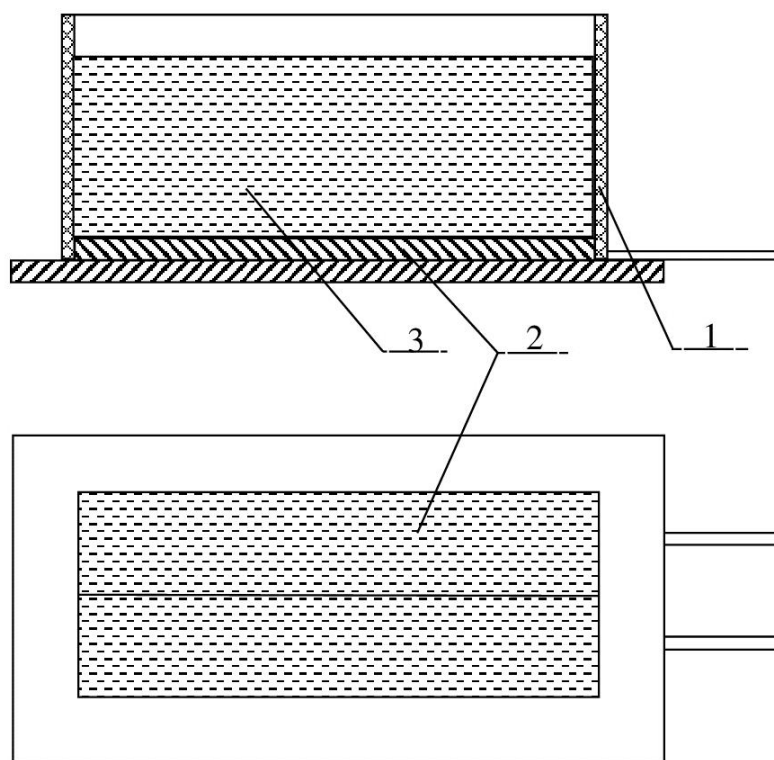


Рис. 2.4. Ескіз притискної комірки для тарування давачів:

1 – комірка для проведення електрохімічних вимірювань;

2 – давач швидкості корозії;

3 – тарувальний розчин.

Таблиця 2.3

Результати оцінювання похибок для досліджуваних моделей давачів

Характеристика давача	0,1M NaCl		H ₂ O		3 % NaCl	
	v, мм/рік	похибка, %	v, мм/рік	похибка, %	v, мм/рік	похибка, %
модель № 1, однопарний	0,06	5	0,019	3	0,15	9,5
модель № 2, однопарний	0,20	7,7	-	-	-	-
модель № 3, двопарний	0,40	8,0	-	-	-	-
модель № 4, чотирипарний	0,27	8,6	0,033	12,7	0,29	17,0
Примітка. Відносна похибка вимірювань при визначенні швидкості корозії методом масометрії на зразках із сталі 08кп, які витримували впродовж 24 год у розчині 0,1 М NaCl, становила 6,9 %.						

2.3. Моделювання різних видів атмосферної корозії

Різні види атмосферної корозії (вологу, мокру) та в об'ємі електроліту моделювали зануренням зразка зі сталі Ст3 розміром (50×10×2) мм в розчин 3 % NaCl на різну глибину, рис. 2.5. Підведенням нижньої границі робочої поверхні зразка до рівня розчину (0 мм), рис. 2.5, а, моделювали вологу корозію, зануренням на глибину 2 мм (до верхньої границі) – мокру корозію, рис. 2.5, б, на 10 мм від верхньої границі, рис. 2.5, в – об'єм електроліту.

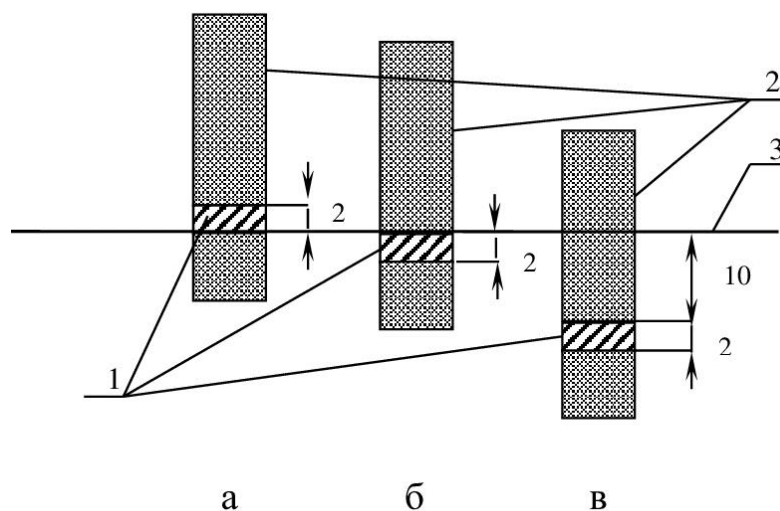


Рис. 2.5. Схема занурення зразків у розчин 3 % NaCl:

а – до нижньої границі робочої поверхні;

б – до верхньої границі робочої поверхні;

в – на 10 мм вище верхньої границі робочої поверхні;

1 – робоча поверхня;

2 – ізолювана поверхня;

3 – рівень розчину.

2.4. Моделювання контрольованих атмосферних умов

2.4.1. Моделювання середовищ із заданими значеннями вологості повітря

Для дослідження чутливості давачів швидкості атмосферної корозії досліди проводили в контрольованих за вологістю атмосферах.

Для цього використовували закритий ексикатор (рис. 2.6), на дно якого для встановлення вологості повітря $(98 \pm 2) \%$ наливали дистильовану воду, для забезпечення інших значень вологості – насичені розчини солей: $(75 \pm 2) \%$ – NaCl; $(66 \pm 2) \%$ – NaNO_2 ; $(42 \pm 2) \%$ – MgCl_2 [1].

За допомогою теплової камери MLW 117-0200 ексикатор термостатували для підтримування заданих температур 24, 40, 50, 70 °C.

2.4.2. Моделювання градієнту температур між поверхнею давача та повітрям.

Для моделювання градієнту температур між поверхнею давача та повітрям розроблено лабораторний стенд, за допомогою якого охолоджували поверхню давача. Схему установки для досліджень за різних контрольованих атмосферних умов наведено на рис. 2.7. Установка дозволяє проводити дослідження як в умовах вільного випаровування вологи так і в умовах затримування вологи на поверхні.

Умови затримування вологи на поверхні створювали за допомогою П-подібного пристрою розміром (80×100×50) мм, конструкція якого дозволяла моделювати щілину та регулювати її висоту. Пристрій встановлювали над давачем, розташованим на охолоджувальній поверхні. На верхній поверхні пристрою розміщували плаский холодильник, щоб уповільнити випаровування вологи з поверхні давача. Дослідження проводили за висоти змодельованої щілини 1 та 6 мм.

Контроль температури поверхні давача здійснювали електронним термометром.

2.5. Методи досліджень

2.5.1. Метод масометрії.

Метод масометрії дозволяє визначати швидкість корозії v_m в середовищі, що досліджується, за втратою маси зразків. Дослідження в кожному із середовищ проводили паралельно на трьох прямокутних зразках. Підготовлені згідно з пунктом 2.1.1 зразки витримували в тепловій камері MLW за температури (105-110) °C у вертикальному положенні для видалення адсорбованої вологи, потім конденсували в ексікаторі впродовж 0,5 год.

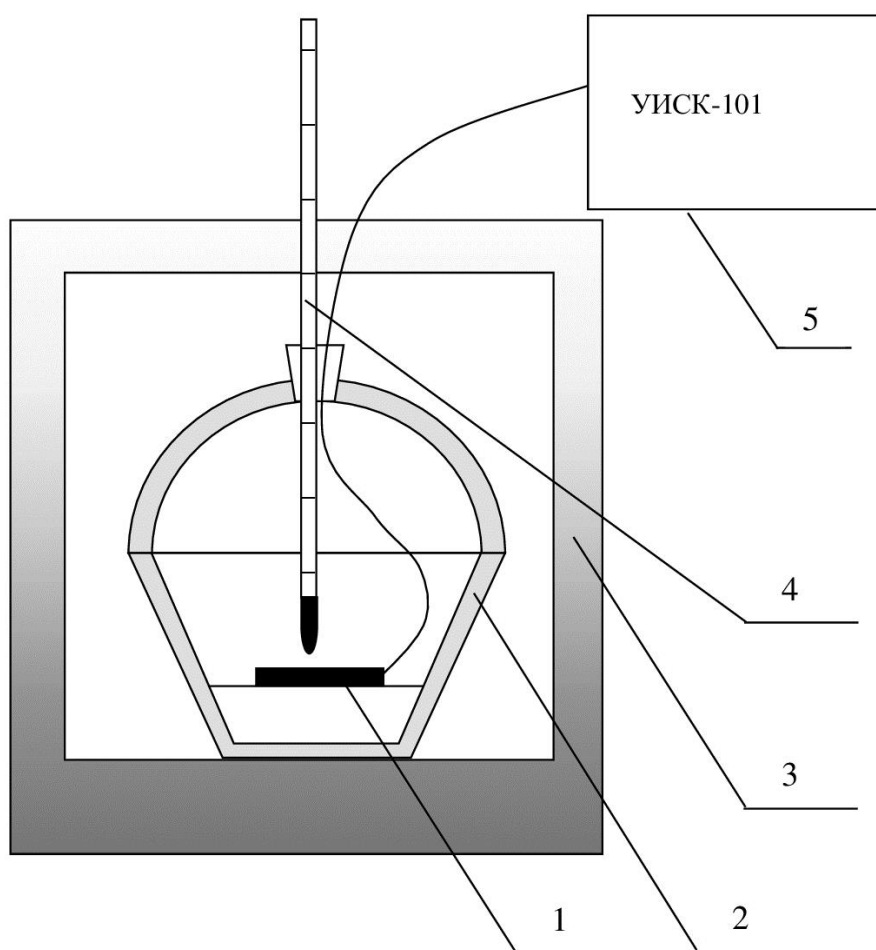


Рис. 2.6. Схема установки для дослідження атмосферної корозії сталі в контрольованих умовах за різних температур та відносної вологості повітря 100 та 75 %:

- 1 – давач швидкості корозії або сталевий зразок;
- 2 – ексикатор зі штучно створеною контрольованою атмосферою;
- 3 – теплова камера MLW;
- 4 – термометр;
- 5 – корозиметр УИСК-101 (універсальний вимірювач швидкості корозії).

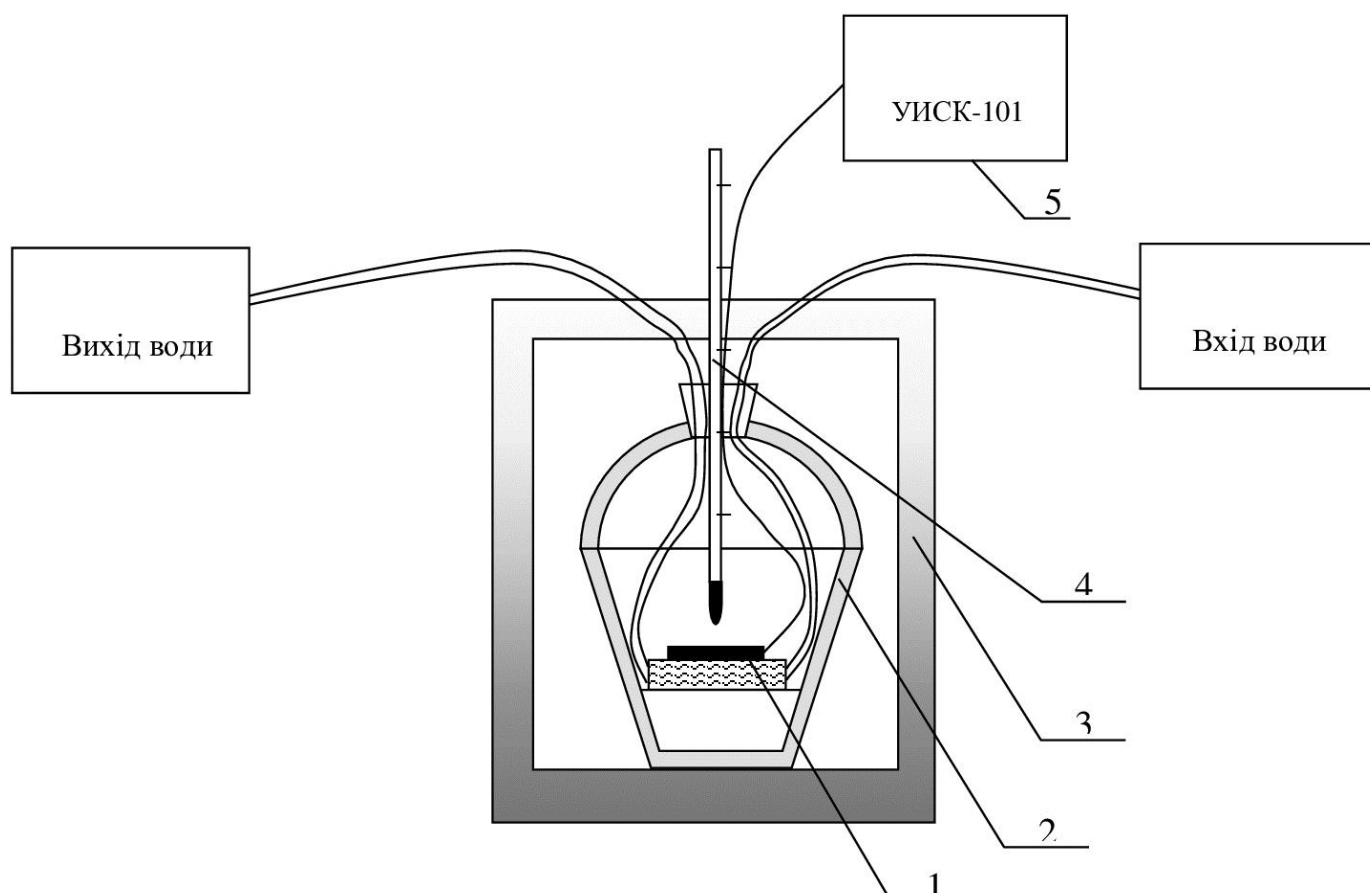


Рис. 2.7. Схема лабораторного стенду для моделювання атмосферних умов з градієнтом температури між поверхнею давача та повітрям:

1 – давач швидкості корозії;

2 – ексикатор;

3 – теплова камера MLW;

4 – термометр;

5 – корозиметр УИСК-101 (універсальний вимірювач швидкості корозії).

Зразки зважували на аналітичних вагах з точністю 10^{-5} г до постійної маси. Розміри зразків визначали за допомогою штангенциркуля електронного, після чого визначали їх площу. Після витримування в досліджуваному середовищі зразки промивали проточною водопровідною водою, видаляли продукти корозії за допомогою гумки, ополіскували дистильованою та просушували фільтрувальним папером.

За зміною маси зразка та тривалості досліджень швидкість корозії v_m в $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$ визначали за формулою [103]:

$$v_m = \frac{\Delta m}{St}, \quad (2.1)$$

де Δm – корозійні втрати зразка, г;
 S – площа поверхні зразка, м^2 ;
 t – тривалість досліджень, години.

Швидкість проникнення (лінійний показник) корозії v_l в мм/рік за умови рівномірної корозії визначали за формулою [103]:

$$v_l = 8,76 \cdot \frac{v_m}{\rho}, \quad (2.2)$$

де v_m – швидкість корозії, $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$;
 ρ – густина металу, г/см^3 .

2.5.2. Метод поляризаційного опору вимірювання швидкості корозії.

Метод поляризаційного опору дозволяє визначати миттєву швидкість корозії в будь-який момент часу. Визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору проводили за допомогою корозиметра УИСК–101 (універсальний вимірювач швидкості корозії), виготовлений в Ленінградському СКБ НПО «Нефтехимавтоматика», який дає можливість вимірювати струм, що виникає за поляризації електродів. Вимірювання струму проводили при наведенні різниці потенціалів 0,01 В, після автоматичної компенсації початкової різниці потенціалів між електродами.

Швидкість корозії v_k в мм/рік обчислювали за формулою [90, 91]:

$$v_k = \frac{2B}{S} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E}, \quad (2.3)$$

де B – константа давача швидкості корозії, (Ом·см²)мм/рік;

ΔI – струм, що протікає між електродами давача за поляризації напругою 0,01 В, А;

S – площа поверхні одного з електродів давача, см²;

ΔE – різниця потенціалів, що подається на електроди давача, рівна 0,01 В.

Для давача із сталевими електродами константа давача B (електрохімічний коефіцієнт пропорційності) включає електрохімічні параметри корозійного процесу, фізико-хімічні показники металу:

$$B = \frac{T_{\text{год}} \cdot \tau \cdot 10 \cdot A \cdot B_e}{\rho \cdot n \cdot F}, \quad (2.4)$$

де $T_{\text{год}} = 8760$ – кількість годин у календарному році;

$\tau = 3600$ – кількість секунд у годині;

10 – перевідний розмірний коефіцієнт (см/мм);

$A = 55,8$ – атомна маса заліза, г/ моль;

$B_e = b_a / 2,3$ – коефіцієнт пропорційності між R_p та I_p , В;

b_a – нахил Тафеля анодної поляризаційної кривої, В;

$\rho = 7,8$ г/см³ – густина сталі;

n – число електронів, що бере участь у міжфазовому переході;

$F = 96485$ Кл·моль⁻¹ – число Фарадея.

У діапазоні середніх значень робочих температур від 20 до 80 °С чисельне значення константи давача корозії B обирали рівним 332 (Ом·см²)·мм/рік [90].

2.5.3. Метод поляризаційних кривих.

Для визначення впливу швидкості часткових катодних і анодних реакцій на швидкість корозії металу в тонких плівках розчинів електролітів знімали

поляризаційні криві в розчині 3 % NaCl за допомогою потенціостату ПИ-50-1.1 Криві знімали в потенціодінамічному режимі з швидкістю розгортки потенціалу $5 \cdot 10^{-4}$ В/с. Перед зняттям кривих зразки витримували в середовищі протягом 1 години до встановлення стаціонарного значення потенціалу корозії. Робочим електродом слугував зразок сталі Ст3 розміром (50×10×2) мм з робочою площею (10×2) мм 20 мм^2 (іншу частину поверхні ізолювали неелектропровідним лаком на основі епоксидної смоли), електродом порівняння – хлорсрібний електрод, заповнений насиченим розчином KCl, допоміжним – платиновий. Робочу поверхню зразка занурювали в розчин на глибину близько 0, 2, 10 мм. Анодні криві знімали від стаціонарного потенціалу корозії до потенціалу -0,1 В, катодні – від потенціалу корозії до потенціалу -1,2 В. Результати досліджень представляли в напівлогарифмічних координатах «lg i – E», де i – густина струму на одиницю площі поверхні зразка, E – потенціал, наведений відносно хлорсрібного електроду.

2.5.4. Визначення товщини плівки вологи.

Товщину плівки вологи визначали за розробленою методикою, яка ґрунтується на методі масометрії.

Зразок із сталі 08кп або Ст3 розміщували у *відкритому* скляному бюксі діаметром 60 мм та висотою 35 мм, витримували у тепловій камері WLT за температури 105-110 °С протягом 30 хвилин до постійної маси. Бюкс із зразком одразу закривали (кришку бюкса одночасно з бюксом і зразком витримували в тепловій камері) та охолоджували в ексикаторі протягом 20 хвилин.

Охолоджений *закритий* бюкс із зразком зважували на аналітичних вагах ВЛР-200г з похибкою зважування $\pm 0,15$ мг впродовж 30 секунд та поміщали його в ексикатор.

Зразок виймали з бюкса, розміщали горизонтально в попередньо підготовлений ексикатор із заданою відносною вологістю 40, 60, 75, 100 %

повітря за кімнатної температури, який одразу розміщували в попередньо нагрітій тепловій камері MLW до заданої температури 24, 40, 50, 70 °C.

Через 20 хвилин ексикатор виймали із теплової камери MLW, зразок переносили в підготовлений бюкс, який знаходився в ексикаторі закритим, охолоджували в ексикаторі в закритому бюксі та одразу зважували.

За різницею маси підготовленого закритого бюксу із зразком після та до досліджень обчислювали об'єм плівки вологи, за яким визначали її товщину, що утворювалася на поверхні металу.

2.5.5. Корозійні дослідження.

2.5.5.1. Дослідження корозійного стану сталі під захисним покривом.

Дослідження корозійного стану сталі під захисним покривом проводили в лабораторних умовах за підвищеної вологості 98 % та температури плюс 40 °C (гідростат Г4) впродовж 240 годин. Корозійний стан оцінювали за допомогою чотирипарних давачів з нанесеним захисним покривом методом поляризаційного опору за методикою, наведеною в додатку А.

2.5.5.2. Дослідження корозивності атмосфери у виробничих умовах.

Дослідження корозійної агресивності атмосфери відносно металевої конструкції в умовах експлуатації проводили у замкнутому приміщенні (складу зберігання хімічних речовин) ТОВ «Компанія «Баркор» у м. Фастів впродовж 8 місяців. Застосовували методи масометрії і поляризаційного опору та чотирипарні давачі.

Корозійний стан металевої конструкції оцінювали за методикою, наведеною в додатку А. Результати порівнювали із значеннями швидкості корозії отриманими методом масометрії в цих умовах.

2.5.6. Графічно-аналітичний метод визначення нахилів Тафеля та константи методу поляризаційного опору.

Нахили Тафеля визначали згідно з методикою ASTM G3 [104] як тангенс кута нахилу дотичної до катодної та анодної поляризаційних кривих.

Визначення константи методу поляризаційного опору B_e (константа Стерна-Гірі) проводили згідно з ASTM G102 [105].

Константа B_e пов'язана з анодним b_a і катодним b_c нахилами Тафеля рівнянням:

$$B_e = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)}, \quad (2.5)$$

де b_a , b_c – нахили Тафеля, визначені з анодної та катодної поляризаційних кривих, відповідно, у Вольтах.

У випадку перебігу корозійних процесів з дифузійним контролем, коли $b_c \rightarrow \infty$, $b_a = \text{tg}\alpha$, константу B_e у Вольтах визначали за формулою [105]:

$$B_e = \frac{b_a}{2,303} \quad . \quad (2.6)$$

2.5.7. Метод оптичної мікроскопії.

Визначення товщини електроізолюючого прошарку між електродами давачів, (табл. 2.2), проводили методом оптичної мікроскопії за допомогою мікроскопу НЕОРНОТ 21 при збільшенні $\times 100$. Для цього на предметний столик встановлювали чутливий елемент давача. Вимірювання товщини ізолювального прошарку між сусідніми електродами чутливого елемента проводили в трьох точках, застосовуючи лінійку мікроскопу. Визначали середнє арифметичне значення трьох вимірювань.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ

Особливості атмосферної корозії широко досліджені [1-4, 6, 106] і, тим не менше, продовжують вивчатися і сьогодні [107]. Застосування методу поляризаційного опору для визначення швидкості атмосферної корозії в значній мірі залежить від ступеня зволоження поверхні, який впливає на співвідношення швидкостей часткових катодних та анодних реакцій, що обчислюються з поляризаційних кривих. Встановлення цього співвідношення залежно від товщини шару електроліту дозволить пояснити характер та причини зміни швидкості корозії, визначеної методом поляризаційного опору залежно від ступеня зволоження поверхні металу.

3.1. Дослідження особливостей часткових реакцій на сталі Ст3 в атмосферних умовах

Метод поляризаційного опору дозволяє не тільки оцінити швидкість корозії, а і визначити наявність на поверхні металу різних за фізичними властивостями плівок (адсорбційні та фазові).

Присутність на поверхні металу різних видів плівок різної товщини буде обумовлювати різні за механізмом окислення металу процеси корозії. На поверхні металу в реальних умовах в широкому діапазоні зміни температур завжди наявні адсорбційні шари вологи [91].

Відомо [1], що спочатку при збільшенні ступеня зволоження поверхні та товщини адсорбційних плівок вологи швидкість корозії зростає, при подальшому зволоженні з утворенням фазових – зменшується. Зміна швидкості корозії залежно від товщини плівки обумовлена тим, що спочатку із зменшенням товщини швидкість катодного процесу відновлення кисню збільшується, а анодний процес розчинення металу гальмується. При цьому, найчастіше, процес

атмосферної корозії контролюється катодним процесом. Тому дослідження впливу товщини плівок на поверхні металу на співвідношення швидкості катодного і анодного процесів залежно від зволоження є важливою задачею.

Оскільки процес корозії відбувається за участі кисню, а при розчиненні металу утворюються іони заліза Fe^{2+} , Fe^{3+} , то зміна глибини занурення зразків в більшій мірі впливає на зміну швидкості катодного процесу ніж анодного.

Мета роботи полягала у встановленні впливу глибини занурення поверхні зразків на швидкість часткових катодних та анодних процесів і швидкість корозії сталі Ст3 у 3 % розчині NaCl [108].

Для цього змодельовані умови атмосферної корозії (вологої та мокрої) (пункт 2.3, рис. 2.5), в яких проведено дослідження методом поляризаційних кривих, знятих на Ст3 в розчині 3 % NaCl згідно з методикою (пункт 2.5.3).

Вважали, що електродні процеси перебігали в тонкій плівці при торканні зразком поверхні розчину (рис. 2.5, а), який від впливу капілярних сил утворював тонку плівку на поверхні робочого електрода.

З аналізу поляризаційних кривих видно, що при всіх глибинах занурення анодний процес протікає зі значно більшою швидкістю, ніж катодний, рис. 3.1. При збільшенні глибини занурення збільшувалася швидкість анодного процесу і зменшувалася швидкість катодного. Для їх кількісного порівняння аналізували густини струму за катодної та анодної поляризації при зміщенні потенціалу від потенціалу корозії на 0,11 В.

На катодних кривих можна виділити область граничного дифузійного струму при всіх глибинах занурення.

Значення густини струму відновлення кисню, визначені з катодних поляризаційних кривих, становили: в тонкій плівці – близько $2,0 \text{ А/м}^2$; при зануренні на глибину 2 мм – близько $1,1 \text{ А/м}^2$, 10 мм – близько $0,51 \text{ А/м}^2$.

Таким чином, величина граничного струму зі зменшенням товщини плівки збільшувалася від $0,51$ до 2 А/м^2 , що майже в чотири рази більше густини струму відновлення кисню в об'ємі розчину.

Отримані катодні і анодні криві аналізували в області потенціалів ($E_{\text{кор}} \pm 0,11$) В, (рис. 3.1, табл. 3.1).

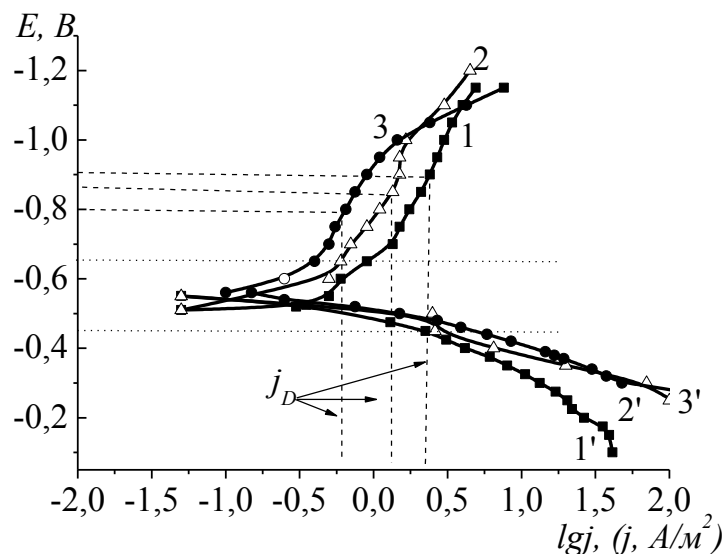


Рис. 3.1. Катодні (1-3) та анодні (1'-3') криві зняті у 3 % NaCl на сталі Ст3 з різною глибиною занурення зразка: 1, 1' – 0 мм; 2, 2' – 2 мм; 3, 3' – 10 мм.

Співвідношення густин струму, отриманих при зміщенні потенціалу ($E_{\text{кор}} \pm 0,11$) В залежно від глибини занурення зразка 0, 2, 10 мм, становило відповідно 0,19, 0,18 та 0,08, що вказувало на можливу зміну контролюючої стадії процесу корозії – перехід катодного контролю в анодний.

Оскільки в однаковому діапазоні потенціалів густина катодного струму змінюється значно менше ніж анодного, $j_K \ll j_A$, табл. 3.1, то процес корозії буде контролюватися катодним процесом відновлення кисню.

Згідно з першим законом Фіка, швидкість корозії буде прямо пропорційна концентрації кисню, який дифундує через шар вологи [3]:

$$j_D = nFD \frac{C_0}{\delta}, \quad (3.1)$$

де j_D – граничний струм відновлення кисню, А/см²;

n – кількість електронів, 4;

F – число Фарадея, 96500 А·с/моль;

D – коефіцієнт дифузії кисню, $1,96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при 18°C ;

C_0 – концентрація кисню в розчині 3 % NaCl, дорівнює $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3$ при 25°C та 1 атм;

δ – товщина гранчиного приповерхневого дифузійного шару, см.

Таблиця 3.1

Електрохімічні характеристики Ст3 у розчині 3 % NaCl

Назва показника	Глибина занурення зразків, мм		
	0	2	10
Потенціал корозії, В	-0,51	-0,55	-0,56
Струм (швидкість) корозії, А/м^2	0,3	0,08	0,1
Густина катодного струму за поляризації 0,11 В, А/м^2	0,71	0,65	0,45
Густина струму відновлення кисню (граничний дифузійний струм), А/м^2	2,07	1,13	0,51
Густина струму відновлення кисню (граничний дифузійний струм), А/м^2 (обчислена)	1,9*	0,19**	0,19**
Густина анодного струму за поляризації 0,11 В, А/м^2	3,81	3,57	5,79
Співвідношення густин катодного та анодного струмів при зміщенні потенціалу від $E_{\text{кор}}$ на $\pm 0,11 \text{ В}$	0,19	0,18	0,08
*При обчисленні густини струму в тонкій плівці застосовано значення товщини гранчиного дифузійного шару 0,01 см (100 мкм).			
** При обчисленні густини струму в об'ємі розчину застосовано значення товщини гранчиного дифузійного шару – 0,1 см (1000 мкм) [3].			

Залежно від товщини шару вологи можна оцінити за яким механізмом і з якою швидкістю протікають корозійні процеси, дифузійним чи конвекційним. З

літератури [1] відомо, що в плівках товщиною не більше 30 мкм товщина дифузійного шару становитиме близько 100 %, тобто буде спостерігатися лише дифузійний механізм перенесення кисню. Товщина дифузійного шару у плівках товщиною 70 мкм становить близько 85 % (59,6 мкм). Швидкість корозії за товщини плівки 30 та 70 мкм досягає значень 0,64 та 0,27 мА/см², відповідно. Слід зауважити, що із збільшенням товщини шару вологи до значень співмірних з об'ємом електроліту – 650 мкм, товщина дифузійного шару обчисленого та отриманого в процесі досліджень [1] відрізняється близько як в 5 разів.

В результаті проведених під час роботи розрахунків показано, що при зменшенні товщини шару вологи величина обчисленого граничного дифузійного струму збільшується від 0,19 до 2 А/м², тобто густина струму відновлення кисню майже на порядок більше цієї величини в розчині, табл. 3.1.

Співставлення значень граничного струму, розрахованого за першим законом Фіка (3.1) з експериментальними, визначеними з катодних поляризаційних кривих, показало, що обчислені значення близькі до експериментальних для випадку, що моделює процес вологої корозії (близько 0 мм), а при зануренні на глибину 2 та 10 мм – менше експериментальних (рис. 3.1, криві 2, 3). Ця різниця обумовлена зміною величини граничного дифузійного шару.

Визначення густини катодного граничного струму відновлення кисню при зануренні зразків в розчин на різну глибину (рис. 3.1) вказує, що зміна градієнту концентрації кисню з товщиною шару електроліту мало впливає на густину граничного катодного струму.

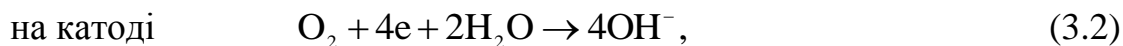
Співставлення зміни швидкості корозії (рис. 3.2) із зміною швидкості катодного і анодного процесів за поляризації $\pm 0,11$ В (рис. 3.3) при зануренні зразка в розчин показує, що швидкість корозії залежить від ступеня зволоження поверхні (рис. 3.2):

– в нейтральному розчині 3 % NaCl швидкість корозії визначається процесом відновлення кисню, незважаючи на те, що із збільшенням глибини занурення швидкість анодного розчинення збільшується;

– визначити швидкість корозії металу в нейтральному середовищі, в якому процеси корозії перебігають з кисневою деполяризацією, з поляризаційних кривих важко. Для цих умов швидкість корозії можна оцінити за величиною катодного струму відновлення кисню, табл. 3.1.

За даними [1] густина граничного дифузійного струму при товщині плівки не більше 70 мкм становить близько $2,7 \text{ А/м}^2$, за даними проведеного дослідження при аналогічних умовах – близько 2 А/м^2 , табл. 3.1. Імовірно, що для визначення швидкості атмосферної корозії ефективними можуть бути методи, що дозволяють вимірювати струми менше граничного дифузійного – 2 А/м^2 .

При співставленні швидкостей корозії в струмових одиницях можна припустити, що метод поляризаційного опору дозволить визначати малі струми при утворенні на поверхні адсорбційних і фазових плівок, які, маючи різну товщину дифузійного шару, можуть по-різному впливати на швидкість часткових катодних та анодних реакцій:



В умовах атмосферної корозії за наявності тонких плівок вологи, адсорбційних і фазових, продуктами корозії є малорозчинні гідроксиди заліза, які в значній мірі екранують поверхню металу. Це викликає гальмування як катодного процесу внаслідок уповільнення дифузії кисню до поверхні металу, так і анодного внаслідок гальмування транспортування іонів металу через плівку.

Оскільки із збільшенням глибини занурення швидкість корозії, визначена з перетину анодних та катодних кривих, змінюється, то можна зробити висновки:

- при утворенні на поверхні плівок різної товщини в атмосферних умовах (модель вологої та мокрої корозії) швидкості корозії відрізняються, що дозволяє припустити різний механізм корозійних процесів;

- проведені дослідження дозволяють моделювати умови вологої та мокрої корозії, за яких на поверхні сталеві пластини та електродів давачів утворюється тонка плівка.

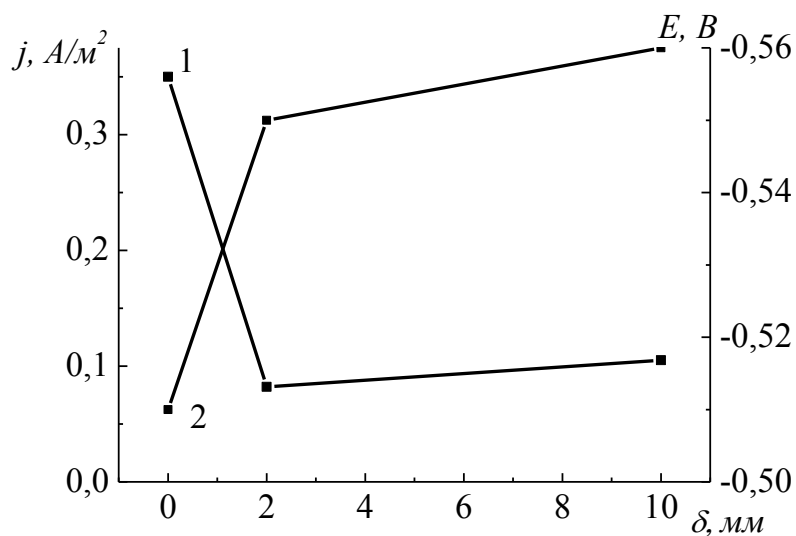


Рис. 3.2. Зміна швидкості корозії залежно від глибини занурення зразка, визначена з поляризаційних кривих: 1 – швидкість корозії; 2 – потенціал корозії.

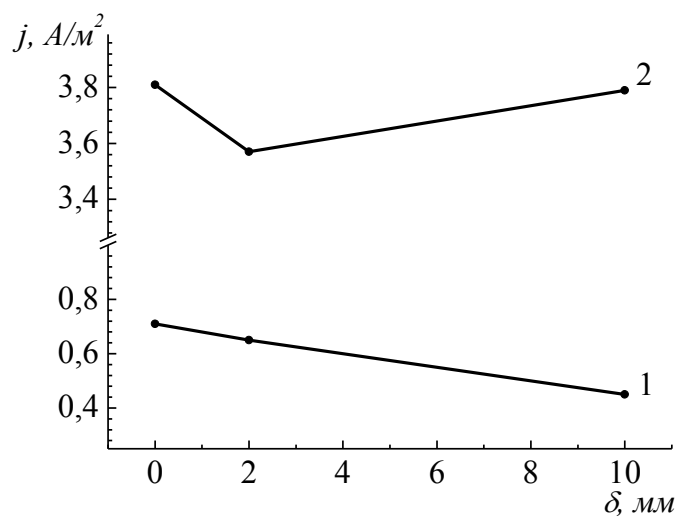


Рис. 3.3. Зміна густини катодного (1) та анодного струму (2) залежно від глибини занурення зразка в розчин 3 % NaCl за поляризації $\pm 0,11$ В.

Виходячи з наведеного вище можна очікувати, що на густину граничного катодного струму головним чином буде впливати товщина дифузійного шару, особливо в умовах атмосферної корозії. Тому дослідження корозійної поведінки металів методами, які дозволяють визначати малі швидкості корозії часткових електродних реакцій корозії металів є актуальним.

Аналізуючи отримані експериментальні результати показано, що контролюючою стадією корозії є процес дифузії кисню до поверхні металу, який в значній мірі визначається не тільки градієнтом концентрації кисню в розчині, а і товщиною дифузійного шару поверхневої плівки, і внаслідок цього впливом конвективного саморозмішування плівки при таких товщинах [1].

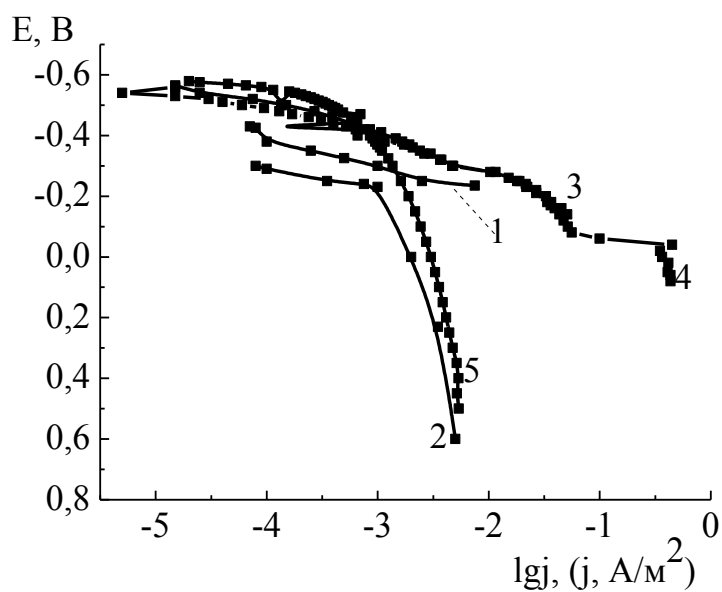
3.2. Визначення константи метода поляризаційного опору за нахилами Тафеля

Важливою електрохімічною характеристикою є нахили Тафеля, що дозволяють оцінити корозивність середовища. В літературних джерелах досліджень щодо впливу товщини шару вологи на значення нахилів Тафеля не знайдено. Тому представляло інтерес оцінити ці нахили для різних товщин шару вологи та встановити чи змінюється константа методу поляризаційного опору, якщо на поверхні утворюються плівки різної товщини.

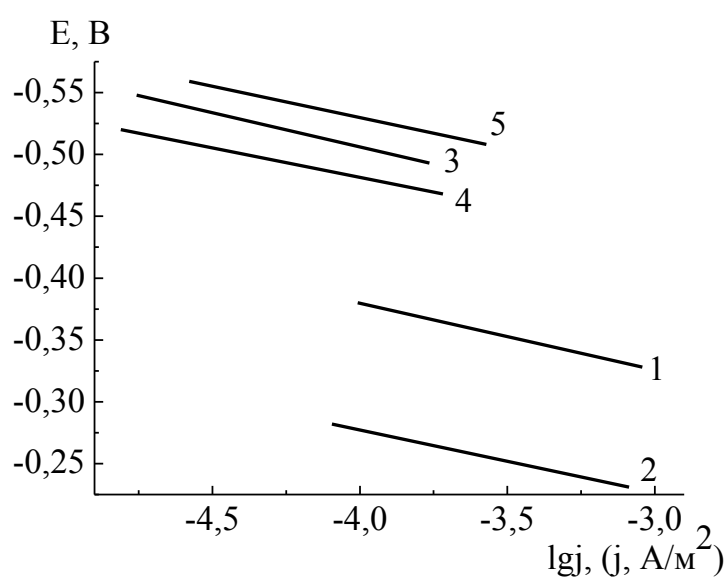
Визначення константи B проводили згідно з методикою (2.5.2).

Нахили Тафеля b_a визначали з анодних кривих (рис. 3.4), отриманих в 3 % розчині NaCl в об'ємі електроліту [1] (крива 1) та за товщини плівки 160 мкм (крива 2) [1] і з анодних кривих 3-5, описаних в пункті 3.1. Щоб оцінити вплив продуктів корозії на значення нахилів Тафеля, і, як наслідок, на константу B під час тривалих досліджень, зразок перед зняттям анодної кривої витримували впродовж 3 діб у розчині, рис. 3.4, крива 5.

Результати визначення за методикою, наведеною в 2.5.6, представлено в табл. 3.2.



а



б

Рис. 3.4. Анодні криві (а) та лінійні ділянки, на яких визначали постійну Тафеля (б) у розчинах (1, 3, 5) та тонких плівках (2, 4):

1 – 0,1н NaCl (розчин) [1];

2 – 0,1н NaCl (товщина плівки 160 мкм) [1];

3 – 3 % NaCl (розчин, занурення 10 мм);

4 – 3 % NaCl (тонка плівка, занурення близько 0 мм);

5 – 3 % NaCl (розчин, витримування зразка 3 доби, занурення 10 мм).

Таблиця 3.2

Нахили Тафеля b_a сталі Ст3 у розчині та в тонкому шарі 3 % NaCl та значення константи методу поляризаційного опору B_e

№ за/п	Умови дослідження	Нахил Тафеля b_a	Константа B_e , Вольт
1	0,1н NaCl (розчин) [1]	0,054	0,023
2	0,1н NaCl (товщина плівки 160 мкм) [1]	0,049	0,021
3	3 % NaCl (розчин, занурення 10 мм)	0,050	0,022
4	3 % NaCl (тонка плівка, занурення близько 0 мм)	0,048	0,021
5	3 % NaCl (розчин, витримування зразка 3 доби, занурення 10 мм)	0,051	0,022

Як видно з табл. 3.2, значення постійної Тафеля b_a в розчинах змінюється від 0,050 до 0,054 В, в тонких плівках від 0,048 до 0,049 В. Обчислене значення константи B_e за всіх умов становить від 0,021 до 0,023 В, тобто за перебігу корозійних процесів з дифузійним контролем корелює з теоретичними даними [79]. Відмінності значень константи є незначними, що вказує на правомірність застосування її усередненого значення не тільки для об'єму електроліту, але й для умов тонкоплівкової корозії.

3.3. Оцінювання товщини плівки води за різної відносної вологості повітря та температури

Першочерговою задачею під час дослідження атмосферної корозії у вологому повітрі було оцінювання усередненої товщини плівки води, що утворюється на поверхні металу. Детальна методика проведення експерименту та оцінювання товщини плівки наведена в пункті 2.5.4.

Для визначення товщини плівки зразки витримували впродовж 20 хвилин за відповідної температури. Через 20 хвилин на поверхні зразків утворювалися адсорбційні та фазові плівки води, але продуктів корозії, видимих неозброєним оком, ще не виявлялося. Зовнішній вигляд сталевих поверхонь в процесі утворення плівки води за відносної вологості повітря 100 % та 75 % та різних температур наведено на рис. 3.5, залежність товщини плівки води за цих самих умов від температури – на рис. 3.6.

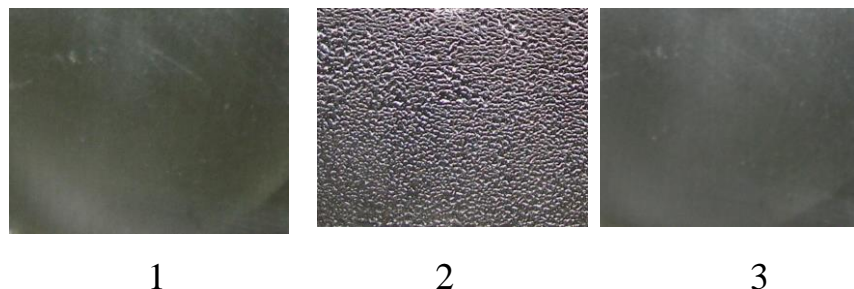


Рис. 3.5. Зовнішній вигляд поверхні зразка зі сталі 08кп за відносної вологості повітря 100 та 75 %:

1 – за температури 24 °С та відносної вологості 100 %;

2 – за температури від 40 до 70 °С та за відносної вологості 100 %;

3 – за температури від 24 °С до 70 °С та за відносної вологості 75 %.

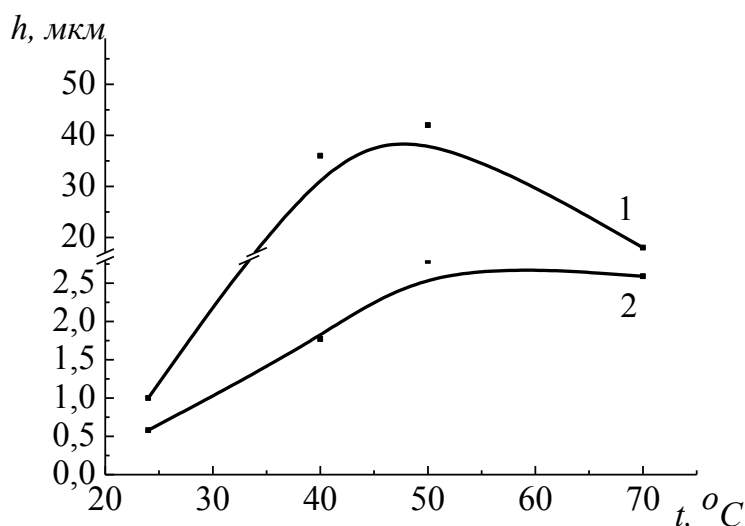


Рис. 3.6. Залежність товщини плівки води на зразках із сталі 08кп, від температури: 1 – відносна вологість повітря 100 %; 2 – відносна вологість повітря 75 %.

З аналізу результатів досліджень випливає, що за температури 24 °C протягом 20 хвилин навіть при 100 % відносній вологості повітряної атмосфери волога на поверхні металевих зразків не конденсувалася. На поверхні металу в цих умовах існує адсорбційна плівка, яка була не видима оком, оскільки було визначено, що її товщина становила від 0,6 до 3,0 мкм (рис. 3.5, 1). За температур від 40 до 70 °C при 100 % вологості, як видно з рис. 3.5 (2), в досліджуваній системі відбувалася конденсація вологи на сталевій поверхні, внаслідок чого утворювалися видимі фазові шари та крапельки вологи. Інтенсивність конденсації збільшувалася немонотонно: найбільш товстий шар товщиною від 36 мкм до 45 мкм формувався за температур (40-50) °C, при подальшому нагріванні до 70 °C зменшився до 17 мкм [109-112, 113]. Зменшення товщини плівки вологи при підвищенні температури вище 50 °C, імовірно, обумовлено її висиханням внаслідок нагрівання поверхні металу і зменшенням різниці температури між повітрям і поверхнею.

При відносній вологості 75 % за різних температур утворювалася адсорбційна плівка вологи, рис. 3.5 (3). Її товщина, змінювалася з такою самою закономірністю, як і за вологості 100 %: збільшилася від 0,6 при 24 °C до максимального значення 2,8 мкм при 50 °C, після чого зменшилася до 2,6 мкм при 70 °C (рис. 3.5, 3).

Таким чином, при збільшенні відносної вологості максимальна товщина плівки вологи досягається при певних температурах. Закономірності зміни товщини плівки з ростом температури є схожими для значень вологості 100 і 75 %, але при зменшенні вологості повітря від 100 до 75 % товщина плівки вологи зменшується в десятки разів.

Для підтвердження об'єктивності проведених досліджень визначали товщину плівки вологи, яка формувалася на поверхні зразків зі сталі 08кп після витримання у дистильованій воді впродовж 5 хвилин за кімнатної температури іншим способом. Після витримання в дистильованій воді зразки струшували та зважували на аналітичних вагах. Отримані результати наведено в табл. 3.3.

Дослідження показали, що кількість води, яка затримувалася на поверхні зразків після їх занурення в дистильовану воду, однакова за порядком величини кількості сконденсованої вологи на поверхні зразка за 100 % відносної вологості повітря та кімнатної температури, табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Результати визначення товщини плівки вологи, яка адсорбується на поверхні зразка зі сталі 08кп при зволоженні у дистильованій воді

№ зразка	Площа зразка, м ²	Маса води, що утримується на поверхні зразка, кг/м ²	Товщина плівки вологи, мкм
1	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$38,35 \cdot 10^{-6}$	15,34
2	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$31,50 \cdot 10^{-6}$	12,70
3	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$17,90 \cdot 10^{-6}$	7,28
4	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$21,55 \cdot 10^{-6}$	8,80
5	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$21,30 \cdot 10^{-6}$	8,72

3.4. Дослідження умов формування плівки вологи

Попередні дослідження показали, що на атмосферну корозію сталі впливають не тільки вологість повітря, але й ступінь зволоження поверхні металу, яка залежить від температури.

Імовірно, що за однакової температури ступінь зволоження поверхні металу залежатиме не тільки від значення відносної вологості повітря, а і від способу розташування металевої поверхні відносно горизонтального положення та тривалості експозиції.

Тому важливим етапом досліджень є встановлення впливу ступеня вологості повітря та способу розташування зразків на характер корозійних уражень та швидкість корозії сталі за різних температур.

3.4.1. Вплив кута нахилу поверхні зразків на швидкість атмосферної корозії та характер корозійних пошкоджень.

Зазвичай, фрагменти металевих конструкцій розташовуються у різних площинах, що сприяє різному ступеню їх зволоження, тому швидкість корозії в умовах атмосфери в природних умовах суттєво залежить від кута нахилу поверхні, яка піддається корозії, до горизонту [33, 36].

Для визначення, за яких умов сталева поверхня буде кородувати з найбільшою швидкістю, досліджено вплив розташування зразків (горизонтальне, під кутом 45° , вертикальне) на корозію сталі за вологості повітря 100 % та кімнатної температури впродовж тривалого часу 170 годин.

Візуальний огляд зразків після досліджень впродовж 170 годин показав, що на горизонтальній поверхні крапельна волога конденсувалася у вигляді фазових шарів по всій поверхні зразка, що призвело до утворення на деяких ділянках корозійних осередків, імовірно в місцях злиття крапель, рис. 3.7, 1; при розташуванні під кутом – корозійні ураження спостерігалися в нижній частині зразків (рис. 3.7, 2), що, імовірно, обумовлено стіканням вологи з верхньої частини зразків та затримуванням у нижній. На вертикально розташованих зразках ураження металу у вигляді дрібних пітингів виявлено у верхній частині (рис. 3.7, 3).

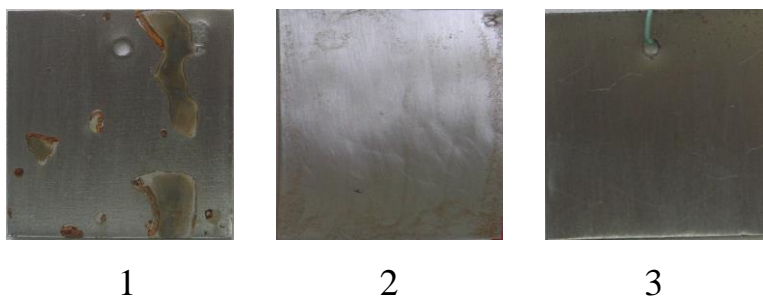


Рис. 3.7. Зовнішній вигляд поверхні сталі 08кп після витримування в умовах 100 % вологості повітря та кімнатній температурі протягом 170 годин за різного положення зразків відносно горизонту:

1 – горизонтальне; 2 – під кутом 45° ; 3 – вертикальне.

Таке розташування локальних уражень вказує на те, що нерівномірний розподіл товщини плівки води по поверхні зразка сприяв зміні корозійного стану поверхні (утворення концентраційного кисневого елемента).

З даних, наведених в табл. 3.4, видно, що найбільша швидкість корозії – $3,3 \cdot 10^{-2}$ мм/рік – спостерігалася на горизонтальній поверхні. Швидкість корозії на поверхні, розташованій під кутом 45° до горизонтальної, становила $1,7 \cdot 10^{-3}$ мм/рік, а на вертикальній – $1,5 \cdot 10^{-3}$ мм/рік. Це обумовлено більшою тривалістю зволоження горизонтальної поверхні [32], що є привалюючим чинником.

Таблиця 3.4

Швидкість корозії зразків із сталі 08кп в умовах 100 % вологості повітря та кімнатній температурі після 170 годин експонування

№	Положення зразків	Швидкість корозії, мм/рік
1	горизонтальне	$3,3 \cdot 10^{-2}$
2	під кутом 45°	$1,7 \cdot 10^{-3}$
3	вертикальне	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Внаслідок малих значень швидкості корозії і ураховуючи її найбільшу інтенсивність на горизонтальній поверхні у подальшій роботі досліджували вплив відносної вологості повітря на швидкість корозії сталі саме при горизонтальному розташуванні.

3.4.2. Дослідження впливу відносної вологості повітря за кімнатної температури на корозію сталі.

В дослідженнях, проведених за методикою, описаною в 2.4.1, оцінювали зміну зовнішнього вигляду зразків із сталі 08кп та ступінь ураження поверхні

металу корозією згідно з ГОСТ 9.908 [114] після 170 годин витримування за різної вологості повітря, рис. 3.8.

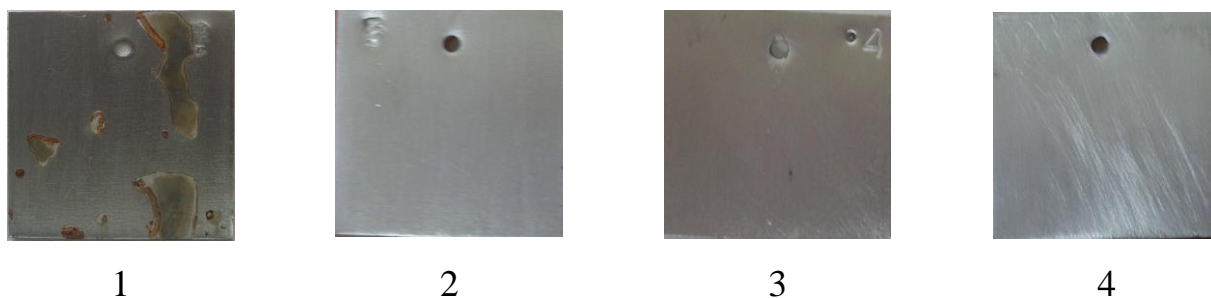


Рис. 3.8. Зовнішній вигляд поверхні сталі 08кп, після витримування за кімнатної температури протягом 170 годин та різної відносної вологості повітря: 1 – 100 %; 2 – 75 %; 3 – 60 %; 4 – 40 %.

Попередні дослідження показали, рис. 3.7, що лише за вологості 100 % на поверхні утворилися продукти корозії, що є наслідком конденсації вологи на поверхні зразків та перебігу процесу корозії під зконденсованими краплями (рис. 3.8, 1). Зовнішній вигляд поверхні зразків за вологості 40 – 75 % практично не змінився, рис. 3.8, 2-4; ступінь ураження корозією за відносної вологості повітря 100 % становив 10 %, за відносної вологості 75, 60 та 40 % – 0.

3.4.3. Дослідження природи поверхневих плівок вологи на процес корозії сталі.

В підрозділі 3.3 наведені результати досліджень, які свідчать про те, що товщина плівки вологи при зменшенні вологості повітря від 100 до 75 % відрізняється в десятки разів. Для встановлення причин впливу природи поверхневих плівок вологи на процес корозії сталі вважали доцільним дослідити корозію сталі у фазових та адсорбційних шарах вологи, що формуються за різних температур та відносних вологостях повітря 100 та 75 %. Застосовували методику та установку, описані в 2.4.1 (рис. 2.6).

Треба відмітити, що матеріал, форму і розміри зразків обирали такими самими, як електроди давача.

В процесі досліджень визначити швидкість корозії сталі масометричним методом за відносній вологості повітря 75 % та температур 24, 40, 50 та 70 °C виявилось неможливим внаслідок того, що зміна маси зразків була співрозмірною з похибкою зважування. Тому, для отримання будь-яких кількісних показників щодо корозії сталі за цих умов згідно з ГОСТ 9.908 [114], швидкість корозії оцінювали за схильністю металу до корозії за співвідношенням площ зразка з видимими неозброєним оком корозійними ураженнями до загальної, виражене у відсотках.

Результати дослідження наведені на рис. 3.9 та в табл. 3.5 [110], за якими встановлено, що за відносної вологості 100 %:

- за температури 24 °C утворюється адсорбційна плівка вологи, корозія має суцільний характер, рис. 3.9, а (фото 1), та перебігає з досить малою швидкістю, не більше ніж $5 \cdot 10^{-3}$ мм/рік;

- внаслідок утворення крапель конденсованої води при підвищенні температури від 40 до 70 °C на поверхні зразків формується фазовий шар вологи, корозія має осередковий характер, найбільш інтенсивно процес перебігає під краплями вологи, рис. 3.9, а (фото 2-4);

- продукти корозії є гігроскопічними, внаслідок утримування ними вологи на поверхні, швидкість корозії під продуктами збільшується;

- швидкість корозії вуглецевої сталі в тонких плівках вологи зростає зі збільшенням температури вологого повітря;

- оцінене сумарне значення швидкості корозії є заниженим, оскільки ефективна площа кородувальної поверхні зразка була меншою ніж геометрична внаслідок того, що корозія перебігала локально.

З отриманих результатів витікає, що за відносної вологості повітря 100 % ступінь ураження поверхні зразків корозією внаслідок підвищення температури зростав від 0 до 80 %. Зовнішній вигляд поверхні зразків за відносної вологості 75 % практично не змінився, ступінь ураження корозією поверхні зразків за різних умов дорівнював нулю, рис. 3.9, б (фото 1-4).

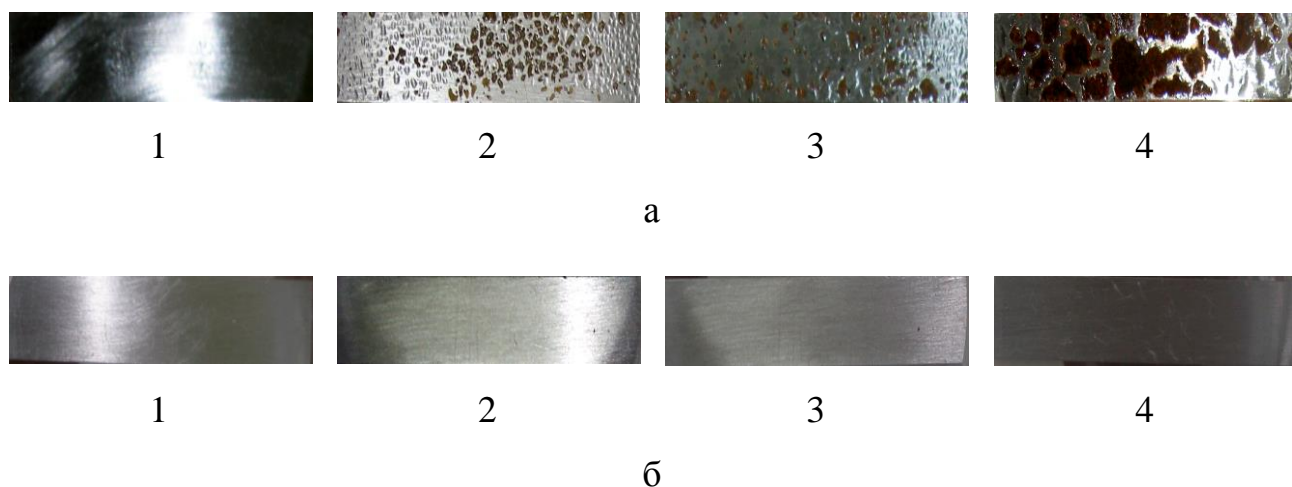


Рис. 3.9. Зовнішній вигляд зразків з вуглецевої сталі, розташованих горизонтально, після витримання зразків впродовж 3 годин за відносної вологості повітря 100 % (а), 75 % (б) і температур: 1 – 24 °С; 2 – 40 °С; 3 – 50 °С; 4 – 70 °С.

Таблиця 3.5

Результати оцінювання швидкості корозії методом масометрії і ступеню ураження поверхні металу корозією горизонтально розташованих зразків вуглецевої сталі за різних температур та відносної вологості повітря 100 та 75 % протягом 3 годин

Температура досліджень, °С	Швидкість корозії, мм/рік за відносної вологості повітря 100 %	Ступінь ураження поверхні металу корозією, %	
		відносна вологість повітря 100 %	відносна вологість повітря 75 %
24	$5 \cdot 10^{-3}$	0	0
40	$5,9 \cdot 10^{-2}$	30	0
50	$7,6 \cdot 10^{-2}$	30	0
70	0,302	80	0

Співставляючи зовнішній вигляд поверхні зразків (рис. 3.7 (фото 1) та 3.8 (фото 1)), які витримувалися за 100 % вологості і кімнатної температури та за різних вологостей і температур (рис. 3.9) за площею корозійних уражень, можна зробити висновок, що температура повітря в більшій мірі впливає на товщину плівки води, ніж вологість повітря, а тому і на корозію сталі.

Слід вказати на відмінності зовнішнього вигляду зразків при витримуванні за 100 % вологості впродовж тривалого часу (170 годин) та впродовж 3 годин. Як видно з рис. 3.9, (1), після витримування впродовж 3 годин на поверхні відсутні продукти корозії, на відміну від тривалого експонування (рис. 3.7, (1) та 3.8, (2)). Імовірно, що тривалість зволоження поверхні сприяє утворенню продуктів корозії, які є гігроскопічними. Вони стають осередками утворення крапель води.

Метод масометрії давав інтегральне значення швидкості корозії за певний проміжок часу за будь-яких значень вологості повітря, але не дозволяв стежити за динамікою зміни швидкості корозії досліджуваного металу за умов періодичного зволоження, висихання поверхні, зміни температур. За вологості повітря 75 % отримати числові значення швидкості корозії цим методом виявилось неможливим навіть через тривалий час (170 годин). Тому при подальших дослідженнях динаміки зміни корозійного стану поверхні застосовували метод поляризаційного опору, який дає можливість визначати миттєву швидкість корозії. Для цього удосконалювали конструкції давачів швидкості корозії, які будуть здатні реагувати на процес утворення адсорбційної плівки води в умовах 75 % відносної вологості повітря за різних температур.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3

Проведені дослідження дозволяють зробити такі висновки.

1. Вольт-амперні вимірювання на сталі Ст3 в 3 % розчині NaCl показали, що незалежно від глибини занурення електрода у розчин від близько 0 до 10 мм контролюючою стадією процесу є дифузія кисню до поверхні металу, який в значній мірі визначається не концентрацією кисню в розчині, а товщиною граничного дифузійного шару поверхневої плівки.

2. Показано, що при зменшенні товщини шару вологи величина граничного дифузійного струму збільшується майже в чотири рази, від 0,51 до 2 А/м², що дозволило встановити границі чутливості давачів за густиною струму.

3. Нахили Тафеля для шару вологи різної товщини на поверхні сталі Ст3 відрізняються незначно, як в об'ємі розчину (від 0,050 до 0,054 В), так і в тонких плівках (від 0,048 до 0,049 В). Це мало впливає на значення константи метода поляризаційного опору за цих умов (від 0,021 до 0,023 В), яка корелює з теоретичними даними для корозійних процесів з дифузійним контролем і дає можливість її застосування для умов тонкоплівкової корозії, а не тільки для об'єму електроліту.

4. За результатами оцінювання усередненої товщини плівки вологи, що утворюється на поверхні металу, методом масометрії встановлено:

– із збільшенням температури від 24 до 50 °С товщина плівки вологи на поверхні металу збільшується та досягає максимальних значень за температури 50 °С: при вологості 75 % – близько 2,8 мкм, процес не супроводжується крапельною конденсацією; при 100 % – близько 45 мкм процес супроводжується конденсацією вологи на поверхні;

– товщина фазової плівки вологи, яка адсорбувалася на поверхні зразків зі сталі 08кп у дистильованій воді протягом 5 хвилин за кімнатної температури становила від 7,28 до 15,34 мкм, що однакова за порядком величини зі значеннями, отриманими за 100 % вологості повітря.

5. Найбільша швидкість корозії спостерігалась на горизонтальній поверхні, на якій затримувалася волога і відбувається формування фазової плівки, найменша – на вертикальній. Внаслідок нерівномірного розподілу за товщиною плівки вологи на зразках, розташованих під кутом, корозійні ураження спостерігались в нижній частині, на вертикально розташованих – у верхній частині, де виявлені дрібні пітинги.

6. Дослідження впливу вологості повітря за кімнатної температури на корозію горизонтально розташованих зразків показали, що при підвищенні відносної вологості повітря від 40 до 75 % корозійних уражень на поверхні візуально не спостерігалось. За відносної вологості повітря 100 % на поверхні з'явилися дрібні осередки продуктів корозії, що пов'язано з нерівномірною конденсацією вологи на поверхні зразків та перебігом процесу корозії під краплями.

7. Встановлено, що за температур від 24 до 70 °C та відносної вологості повітря:

- 100 % – ступінь ураження поверхні зразків корозією становив від 0 до 80 %, швидкість корозії не перевищувала $3,3 \cdot 10^{-1}$ мм/рік;

- 75 % – корозійних уражень на поверхні зразків візуально не спостерігалось. Методом масометрії виявилось неможливим отримати числові значення швидкості корозії за такої вологості. Температура повітря в більшій мірі впливає на товщину плівки вологи, ніж вологість повітря, і, як наслідок, на швидкість корозії сталі, оскільки чим вище температура, тим швидше випаровується волога, що приводить до зменшення товщини шару вологи і прискоренню корозійних процесів.

8. За неможливості визначення швидкості атмосферної корозії методом масометрії при низьких значеннях вологості повітря, які підтримуються під час забезпечення захисту металоконструкцій від атмосферної корозії необхідно використовувати інші методи. Одним з таких методів є метод поляризаційного опору, який дозволяє вимірювати струми менше граничного дифузійного (2 А/м^2) та отримати інформацію про непередбачене зволоження поверхні за будь-якої

причини шляхом визначення миттєвої швидкості корозії. Тому роботи доцільно продовжувати у напрямку розширення сфери застосування методу, що буде розглянуто в наступних розділах.

Основні наукові результати розділу опубліковані в роботах автора [108-113].

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ДАВАЧІВ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ
ЗАХИСТУ ВІД АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ

В розділі 3 було показано, що при визначенні швидкості корозії методом масометрії в атмосферних умовах за вологості повітря, наближеній до критичної (близько 70 %) з утворенням адсорбційних плівок вологи, виникають труднощі, пов'язані з визначенням втрати маси зразків. І тому, в цих умовах необхідно застосовувати інші методи, наприклад, метод поляризаційного опору, перевагою якого є можливість визначення миттєвої швидкості корозії. При вимірюванні швидкості корозії методом поляризаційного опору використовується потенціостатичний метод поляризації електродів давача за напруги 10 мВ. Для застосування цього методу в умовах захисту від атмосферної корозії треба було створити давачі, чутливі в умовах утворення тонких плівок вологи до зміни поляризуючого струму в межах 10^{-9} А. Ґрунтуючись на теоретичних основах методу поляризаційного опору запропоновано методичний підхід до удосконалення давачів швидкості корозії, чутливих не тільки в умовах утворення фазових плівок вологи, але і адсорбційних, заснований на покроковому подоланні недоліків методу зазначених вище (пункт 1.5).

Для розроблення конструкцій давача необхідно було обґрунтувати та експериментально визначити оптимальні конструктивні параметри:

- відстань між електродами;
- ширину та співвідношення площ електродів та міжелектродної поверхні;
- кількість електродних пар;
- знизити температурну інерційність давача при їх розміщенні на корозійно-небезпечних ділянках, де можливо утримування вологи.

Для цього досліджено чутливість давачів в контрольованих умовах за 100 % відносної вологості повітря та різних температур, в яких утворювалися фазові та

адсорбційні шари вологи, згідно з методикою, викладеною в розділі 2 за схемою, наведеною на рис. 2.6. Чутливість чотирипарного давача перевіряли також в умовах 75 % вологості повітря та різних температур, в яких можливе утворення адсорбційних плівок.

4.1. Перевірка чутливості однопарного давача (модель № 1)

В Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона для визначення швидкості корозії металів, сплавів, зварних з'єднань, наплавленого металу у водних розчинах, обводнених вуглеводневих та інших середовищах, у тому числі, у тонких плівках вологи, успішно застосовується метод поляризаційного опору [94-96]. Вимірювання проводять із застосуванням давача з коповерхневим розташуванням електродів (табл. 2.2, модель № 1). Особливістю моделі № 1 є те, що чутливим елементом є обидві коповерхневі поверхні давача на відміну від розроблених моделей № 2-4, чутливий елемент яких розташований на металевій основі і тому робочою була одна поверхня.

Дослідження кінетики процесу корозії впродовж 3 годин експонування показало, що швидкість корозії при використанні однопарного давача моделі №1 в об'ємі електроліту, як у дистильованій воді, так і розчині 3 % NaCl, протягом перших 30 хвилин зменшувалася, потім набувала сталого значення (рис. 4.1, а) та становила для дистильованої води 0,02 мм/рік та 0,16 для 3 % NaCl, відповідно. При цьому за візуальними спостереженнями встановлено, що ступень ураження поверхні корозією досягав 40 % в обох випадках, (рис. 4.1, б), але характер корозійних осередків відрізнявся: у 3 % NaCl продукти корозії мали практично суцільний характер, у дистильованій воді – осередковий. Числові значення швидкості корозії були близькими до значень, отриманих методом масометрії 0,024 мм/рік (дистильована вода) та 0,18 мм/рік (3 % NaCl), що свідчило про високу чутливість давача у розчинах.

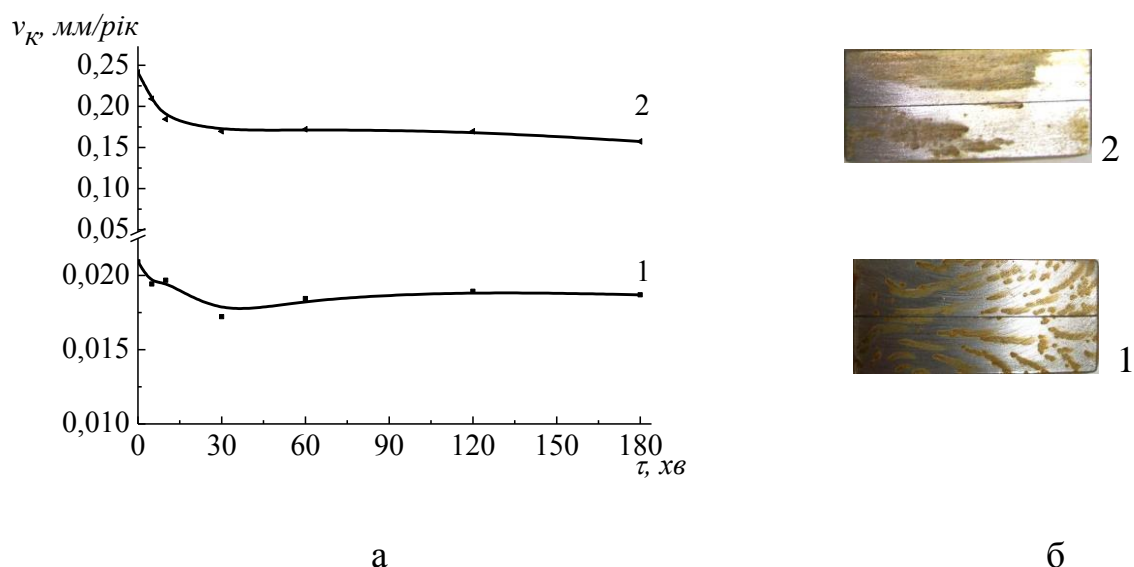
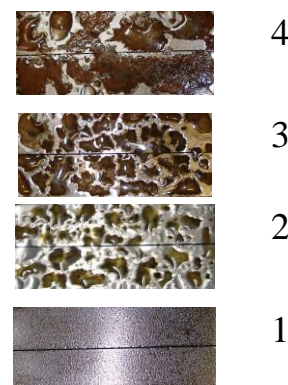
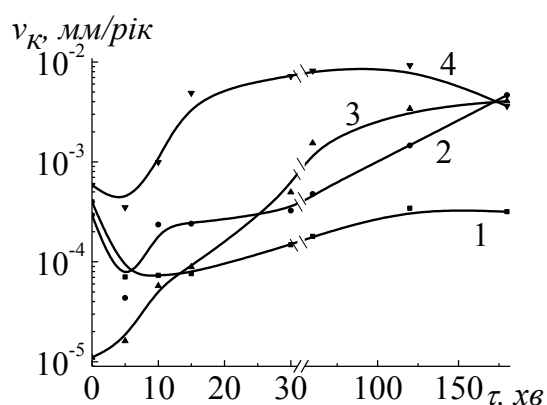


Рис. 4.1. Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі Ст3 в часі (а) у дистильованій воді (1) та розчині 3 % NaCl (2) за кімнатної температури, визначена за допомогою однопарного давача (модель № 1), та зовнішній вигляд поверхні давачів (б).

Під час проведення досліджень в модельних атмосферних умовах визначали швидкість корозії сталі за різних температур та відносної вологості повітря 100 % спочатку за допомогою однопарного давача моделі № 1, що дало можливість оцінити вплив температури на його чутливість.

Дослідження впливу температури на значення струму, густини струму, швидкості корозії впродовж 3 години експонування показало, що ці значення практично не змінювалися при використанні однопарного давача моделі № 1 (рис. 4.2, а, та табл. 4.1). При цьому із зростанням температури за візуальними спостереженнями встановлено збільшення ступеня ураження поверхні корозією, яке досягало 80 % за температури 70 °C та вказувало на суттєве підвищення швидкості корозії при підвищенні температури (рис. 4.2, б). Числові значення швидкості корозії також були занижені порівняно із значеннями, отриманими масометричним методом, табл. 3.5.



а

б

Рис. 4.2. Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі Ст3 в часі (а) за відносної вологості 100 % та різних температурах повітря (1-4), визначена за допомогою однопарного давача (модель №1), та зовнішній вигляд поверхні давачів (б): 1 – 24 °С; 2 – 40 °С; 3 – 50 °С; 4 – 70 °С.

Таблиця 4.1

Вплив температури на струмові та поверхневі показники швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі після 3 годин досліджень за відносної вологості 100 % (модель № 1)

Темпе- ратура, °С	Ступінь ураження поверхні корозією, %	Струм корозії, А	Густина струму, А/см ²	Швидкість корозії, мм/рік	Похибка вимі- рювань, %
24	10	$2,15 \cdot 10^{-8}$	$4,77 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	41
40	40	$3,16 \cdot 10^{-7}$	$7,02 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	34
50	60	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$6,11 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	17
70	80	$2,45 \cdot 10^{-7}$	$5,45 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	22

Це підтвердило вищезазначений висновок (пункт 1.6), що між досить віддаленими від ізолюючого прошарку ділянками електродів сума омичного та поляризаційного опорів значно перевищила ту саму величину для ділянок, що безпосередньо примикають до ізолюючого прошарку (рис. 1.18), та стало причиною випадіння віддалених ділянок з вимірювань та зменшення реальної площі кородуючих поверхонь електродів, що привело в цьому випадку до похибки у визначенні швидкості корозії.

Значення швидкості корозії, отримані за 100 % вологості за допомогою давача (табл. 4.1), порівнювали із значеннями, отриманими методом масометрії (табл. 3.5). Показано, що значення швидкості корозії, отримані методом масометрії, на порядок перевищують значення, отримані методом поляризаційного опору.

Як видно з табл. 4.1, похибка вимірювань мінімальна за температури 50 °C та становить менше 20 %, коли фазова плівка вологи має найбільшу товщину. За температур 24, 40 та 70 °C, коли утворюються адсорбційні та фазові плівки товщиною менше 17 мкм, похибки вимірювань перевищують 20 % та досягають 41 %. Таким чином, давач моделі № 1 є неефективним для визначення швидкості атмосферної корозії.

З літератури відомо, що на поверхні сталі за різних температур утворюються плівки продуктів корозії, що мають різні адсорбційні властивості [92]. Можна припустити, що спочатку процеси окиснення, імовірно, визначаються хімічною стадією взаємодії молекул води та поверхні металу. Після формування первинної рівномірної плівки процеси окиснення будуть визначатися адсорбційною здатністю вологи, яка залежить від температури поверхні і хімічного складу цієї плівки. Як встановлено у розділі 3, в результаті процесу поліконденсації за температури 40 та 50 °C утворюються плівки різні за товщиною. Процес формування плівки нерівномірний, осередковий, рис. 3.5. Як видно з рис. 4.2, б, на якому зображено фото стану поверхні давачів через 3 години випробувань, окиснення приводить до утворення окремих осередків

продуктів корозії. Суцільність розподілу цих осередків залежить від температури. Чим вище температура, тим вище суцільність плівок та ступінь ураження поверхні. Оскільки швидкість утворення цих плівок за різних температур різна, то проникна здатність їх також може бути різною. Через 120 хвилин незалежно від температури формуються суцільні плівки і швидкість корозії вже мало залежить від температури. Оскільки, характер формування цих плівок різний, то вони можуть мати різну здатність до адсорбції вологи та проникнення скрізь них кисню і вологи. Можна очікувати, що в подальшому швидкість окиснення може трохи зменшитися, та набутти сталого значення.

4.2. Розроблення однопарного давача (модель № 2) та перевірка його чутливості

На першому етапі удосконалення конструкції давача було визначення впливу фізичних параметрів та температури повітря на чутливість давача. Для цього зменшили товщину електроізолюючого прошарку до значення співрозмірного з товщиною плівки вологи та товщину електродів.

Для забезпечення високої швидкості нагрівання давача при зміні температурного режиму атмосферного повітря запропоновано кріпити його на підложці з теплопровідного матеріалу, рис. 2.3, а, а саме, на діелектричну основу, що має високу теплопровідність. Як основу обрано анодований алюміній, теплопровідність якого становить $209 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, що у 8 разів вище, ніж сталі – $47 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ [115]. Для зменшення затікання електроліту між основою та пластинами електродів застосували технологію оксидування пластин, яка запропонована в розділі 2.

Проведено дослідження в тих самих контрольованих умовах (розділ 2), результати яких наведено на рис. 4.3 та в табл. 4.2.

Дослідження інерційності нагріву запропонованої конструкції давача показало, що з ростом температури повітря струм, густина струму та швидкість корозії зростають немонотонно. При зменшенні товщини електроізолюючого

прошарку, товщини електродів та температурної інерційності давача вдалося отримати різницю в числових значеннях швидкостей корозії за різних температур в умовах утворення фазових шарів вологи, про що свідчить наближення до значень швидкості корозії, отриманих методом масометрії (табл. 4.2). Максимальних значень швидкості корозії набуває протягом першої години, потім стабілізується.

Але, як і давач моделі № 1, давач моделі № 2 виявився недостатньо чутливим в умовах утворення адсорбційних плівок за температур 24 та 70 °С – числові значення швидкості корозії були занижені, тобто віддалені від електроізолюючого прошарку ділянки не брали участь у вимірюваннях (рис. 4.3, а, крива 1), хоча корозійний процес перебігав по всій поверхні під сконденсованими краплями, на що вказують корозійні осередки і оцінене візуально збільшення ступеня ураження поверхні корозією із зростанням температури, яке досягало 80 % за температури 70 °С.

Порівняння значень швидкостей корозії, визначених за допомогою запропонованої конструкції давача (модель № 2) зі значеннями, отриманими за допомогою моделі № 1 показало, що швидкість корозії сталі в тонких плівках вологи зростає із збільшенням температури вологого повітря завдяки інтенсифікації конденсації вологи та утворенню крапель неоднорідної товщини, які спостерігали після 3 годин досліджень за температур 40 та 50 °С, рис. 4.3, б та 4.2, б. За температури 70 °С, незважаючи на більшу площу, зайняту продуктами корозії, поверхня візуально сприймалася практично сухою, внаслідок випаровування вологи. За температури 24 °С конденсація вологи відбувається повільніше, ніж за більш високих температур, тому на поверхні металу утворюється дуже тонка адсорбційна плівка вологи, корозія має суцільний характер та перебігає з досить малою швидкістю.

Внаслідок утворення нерівномірного фазового шару вологи на поверхні зразків корозія має осередковий характер, найбільш інтенсивна під краплями вологи.

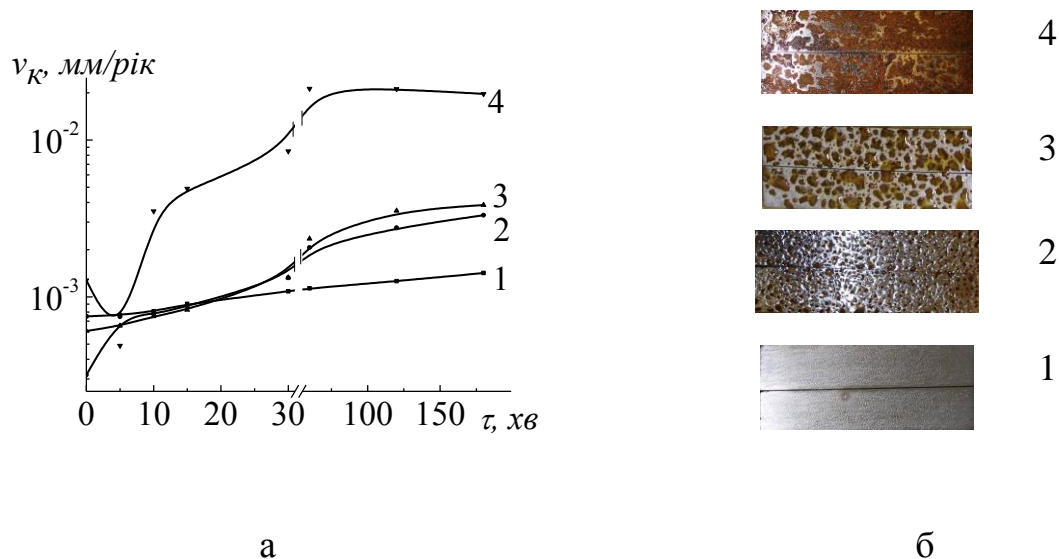


Рис. 4.3. Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі Ст3 в часі (а) за відносної вологості 100 % та різних температур повітря (1-4), визначена за допомогою однопарного давача (модель № 2), та зовнішній вигляд поверхні давачів (б): 1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.

Таблиця 4.2

Вплив температури на струмові та поверхневі показники швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі після 3 годин досліджень за відносної вологості 100 % (модель № 2)

Темпе- ратура, °C	Ступінь ураження поверхні корозією, %	Струм корозії, А	Густина струму, А/см ²	Швидкість корозії, мм/рік	Похибка вимі- рювань, %
24	10	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	27
40	40	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	20
50	60	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	17
70	80	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	37

З даних, наведених в табл. 4.1, 4.2 та рис. 4.2, а та 4.3, а, видно, що швидкість корозії при 100 % вологості повітря за температури 24 °С, визначена за допомогою давачів моделі № 1 та моделі № 2, становила відповідно, $3,2 \cdot 10^{-4}$ та $1,4 \cdot 10^{-3}$ мм/рік; за температури 70 °С – $3,6 \cdot 10^{-3}$ та 0,020 мм/рік (за даними масометрії 0,005 та 0,302 мм/рік, відповідно).

Таким чином, чутливість давача моделі № 2 вище, ніж у давача моделі № 1. Конструкція давача (модель № 2) дозволила усунути недоліки, характерні для давачів поляризаційного опору: зменшення площі контакту між електроізолюючим прошарком та електродами досягли шляхом зменшення товщини пластин, зменшення затікання електроліту між електродами – застосуванням технології оксидування пластин. Завдяки зменшенню ширини електроізолюючого прошарку і товщини електродів, використанню анодованої алюмінієвої пластини в конструкції давача отримано суттєву різницю в швидкостях корозії за різних температур, що підтверджувалось візуальними спостереженнями за зовнішнім виглядом поверхні давача. Але точність вимірювань давача моделі № 2 залишається недостатньою для проведення вимірювань в адсорбційних плівках електроліту за температури 24 та 70 °С.

Значення швидкості корозії отримані за 100 % вологості методом поляризаційного опору за допомогою давачів (табл. 4.2) порівнювали із значеннями за методом масометрії (табл. 3.5). Показано, що при утворенні адсорбційних шарів води за температури 24 °С, що спостерігається візуально, швидкості корозії відрізняються у 1,5-3,5 рази.

Зміна швидкості корозії в часі за вологості 100 % дозволяє припустити, що в перші години на поверхні існують адсорбційні плівки води.

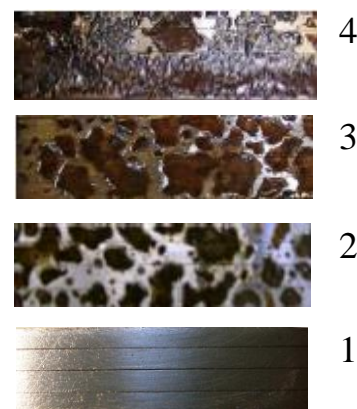
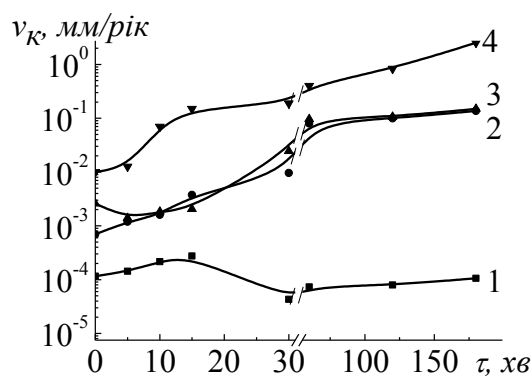
Як видно з табл. 4.2, похибка вимірювань мінімальна за температури 40-50 °С та становить 17-20 %, коли фазова плівка води має найбільшу товщину (розділ 3). За температури 24 °С, коли утворюється адсорбційна плівка, та температури 70 °С, коли плівка фазова плівка висихає, похибки вимірювань перевищують 20 %. Можна вважати, що давач моделі № 2 забезпечить

вимірювання швидкості корозії в умовах утворення фазових плівок з похибкою менше 20 %.

4.3. Розроблення двопарного давача (модель № 3) та перевірка його чутливості

Наступним етапом щодо удосконалення конструкції давача з метою підвищення чутливості в адсорбційних плівках вологи було зменшення ширини електродів та збільшення їх кількості вдвічі (рис. 2.3, б). Проведені дослідження показали, рис. 4.4, а, табл. 4.3, що з ростом температури вологого повітря від 24 °С до 70 °С швидкість корозії зростає на чотири порядки. Як і у випадку однопарного давача (модель № 2), вона досягає максимальних значень в першу годину, потім уповільнюється, імовірно, внаслідок висихання фазової плівки. Зменшення ширини електродів та збільшення їх кількості вдвічі дозволило підвищити чутливість давача та отримати суттєву різницю в значеннях швидкості корозії за різних температур, що підтверджувалося візуальними спостереженнями за зовнішнім виглядом поверхні давача. Із зростанням температури виявлено збільшення ступеня ураження поверхні корозією, яке досягало 80 % за температури 70 °С та вказувало на суттєве підвищення швидкості корозії при підвищенні температури (рис. 4.4, б).

З даних, наведених в табл. 4.2, 4.3 та рис. 4.3, а та 4.4, а, видно, що швидкість корозії за температури 24 °С для давачів моделі № 2 та № 3 становила $1,4 \cdot 10^{-3}$ та $1,1 \cdot 10^{-3}$ мм/рік, відповідно, за температури 70 °С – 0,020 та 2,52 мм/рік. Не зважаючи на значні відмінності у значеннях швидкості корозії, отримані за температури 70 °С за допомогою давачів порівнюваних моделей № 2 та № 3, візуально ступінь ураження їх поверхні відрізнявся незначно та становив 80 та 90 %.



а

б

Рис. 4.4. Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі Ст3 в часі (а) за відносної вологості 100 % та різних температур повітря (1-4), визначена за допомогою двопарного давача (модель № 3), та зовнішній вигляд поверхні давачів (б): 1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.

Таблиця 4.3

Вплив температури на струмові та поверхневі показники швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі після 3 годин досліджень за відносної вологості 100 % (модель № 3)

Темпе- ратура, °C	Ступінь ураження поверхні корозією, %	Струм корозії, А	Густина струму, А/см ²	Швидкість корозії, мм/рік
24	10	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
40	40	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,136
50	50	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,150
70	90	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	2,52

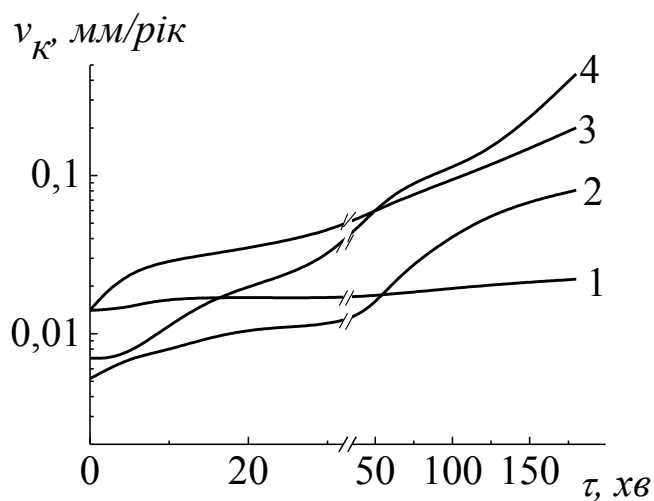
Примітка. Похибку вимірювань для давача моделі № 3 не визначали. Під час роботи виготовлено 1 давач моделі № 3.

Значення швидкості корозії отримані за 100 % вологості за допомогою давачів (табл. 4.3) порівнювали із значеннями, отриманими методом масометрії (табл. 3.5). Показано, що значення швидкості корозії, отримані методом масометрії за утворення адсорбційних шарів води, були більші в 4,5 рази за температури 24 °C та у 8,0 разів менші за температури 70 °C ніж значення, отримані методом поляризаційного опору.

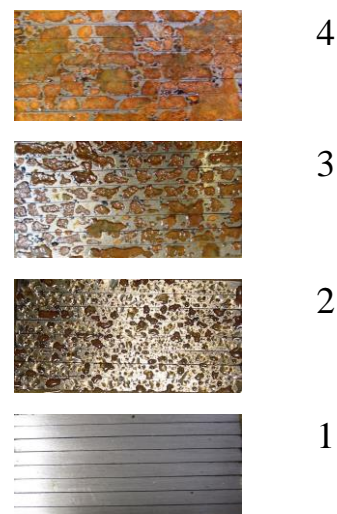
4.4. Розроблення чотирипарного давача (модель № 4), перевірка його чутливості та встановлення оптимальної кількості електродних пар давача

Отримання результатів, які краще попередніх корелювали з результатами масометрії, сприяло проведенню досліджень щодо встановлення впливу кількості електродних пар на точність визначення швидкості корозії. Тому було виготовлено давач (рис. 2.3, в) з чотирма електродними парами та оцінено швидкість корозії за його допомогою.

Співставлення значень швидкості корозії (рис. 4.5, а та табл. 4.4), визначених за допомогою чотирипарного давача моделі № 4, мало відрізняються від значень, отриманих методом масометрії (табл. 3.5), внаслідок більш частого перекриття сконденсованими краплями води та встановлення електролітичного контакту між електродами. Тобто результати вимірювання швидкості атмосферної корозії, отримані за допомогою чотирипарного давача більш точні порівняно з результатами, отриманими із застосуванням одно- та двопарних давачів. Візуально, як і в попередніх дослідженнях, із зростанням температури спостерігалось збільшення ступеня ураження поверхні корозією, яке досягало 80 % за температури 70 °C та вказувало на суттєве підвищення швидкості корозії при підвищенні температури (рис. 4.5, б).

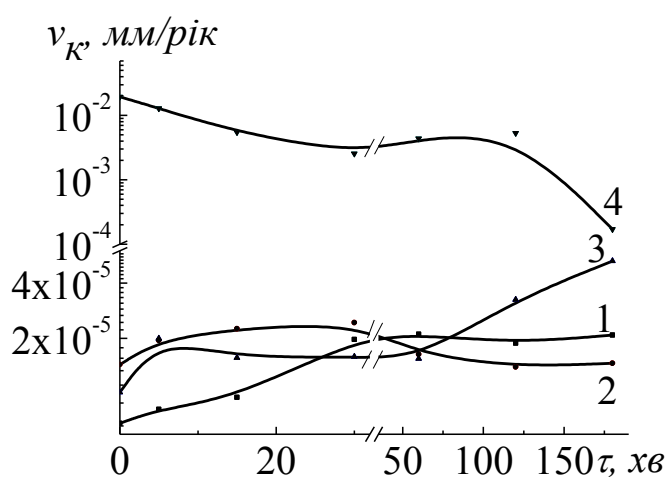


а

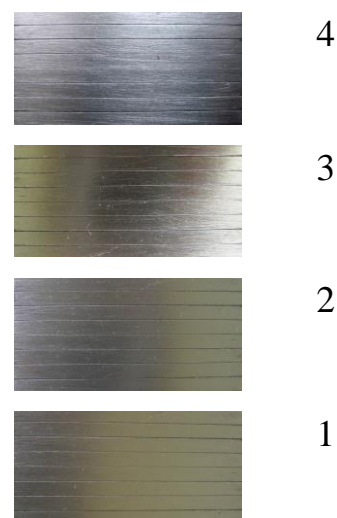


б

I



в



г

II

Рис. 4.5. Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі Ст3 в часі (а, в), визначена за допомогою чотирипарного давача (модель № 4) за відносної вологості повітря 100 % (I) та 75 % (II) та різних температур (1-4), і зовнішній вигляд поверхні давачів (б, г): 1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.

Таблиця 4.4

Швидкість атмосферної корозії вуглецевої сталі Ст3, визначена за допомогою чотирипарного давача (модель № 4) за різних температур повітря та відносній вологості 100 % і 75 %

Показники	Температура повітря, °С			
	24	40	50	70
відносна вологість повітря 100 %				
Температура поверхні давача, °С	від 22 до 24	від 21 до 39	від 21 до 48	від 39 до 68
Ступінь ураження поверхні корозією, %	10	40	60	80
Струм корозії, А	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Густина струму, А/см ²	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Швидкість корозії, мм/рік	0,022	0,081	0,20	0,44
Похибка вимірювань, %	15	16	18	11
відносна вологість повітря 75 %				
Температура поверхні давача, °С	від 22 до 24	від 21 до 39	від 21 до 48	від 39 до 68
Ступінь ураження поверхні корозією, %	0	0	0	0
Струм корозії, А	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Густина струму, А/см ²	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Швидкість корозії, мм/рік	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$
Похибка вимірювань, %	15	14	18	14

Результати визначення швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі за допомогою чотирипарного давача (модель № 4) наведені на рис. 4.5, а та в

табл. 4.4, свідчать про те, що швидкість корозії вуглецевої сталі за відносної вологості повітря 100 % зростає із підвищенням температури від 24 до 70 °С на порядок від 0,022 до 0,44 мм/рік. За температури 24 °С максимальних значень вона досягає в першу годину, потім уповільнюється (рис. 4.5, а, крива 1).

За температур від 40 до 70 °С значення швидкості корозії впродовж 3 годин досліджень немонотонно зростають, особливо інтенсивно через 1 годину, коли шар фазової плівки вологи досягає максимуму (рис. 4.5, а, криві 2-4).

Характеристика давачів моделей № 1-4 та узагальнені результати визначення швидкості атмосферної корозії за різних температур за їх допомогою наведені в табл. 4.5 та на рис. 4.6.

Таблиця 4.5

Характеристика досліджуваних давачів

Модель давача	Кількість електродних пар	Максимальна товщина електроізолюючого прошарку p , мм	Співвідношення $\frac{p}{q}$	Площа чутливого елемента S_1 , см ²	Площа електроізолюючого прошарку S_2 , см ²	Співвідношення S_1/S_2
1	1	0,33	0,033	9,0	0,15	61
2	1	0,20	0,020	5,0	0,10	50
3	2	0,07	0,035	2,0	0,11	19
4	4	0,14	0,047	6,0	0,49	12

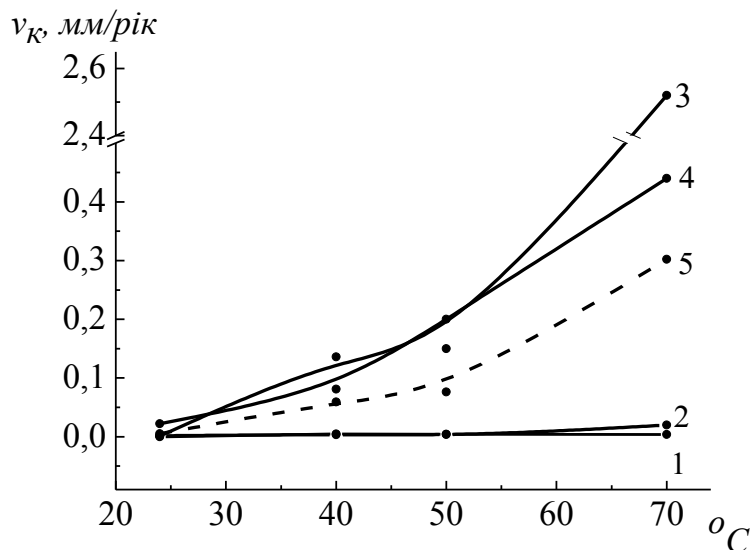


Рис. 4.6. Залежність швидкості корозії вуглецевої сталі, визначеної методами поляризаційного опору за допомогою давачів різних моделей та масометрії від температури, за відносної вологості повітря 100 %:

1 – модель № 1 (1 пара); 2 – модель № 2 (1 пара); 3 – модель № 3 (2 пари); 4 – модель № 4 (4 пари); 5 – методом масометрії.

Під час досліджень показано, що *критерієм*, який впливає на чутливість електрохімічних давачів з коповерхневим розташуванням електродів, є відношення ширини електродів до товщини електроізолюючого прошарку. Для порівняння чутливості давачів із різною кількістю електродів, яке визначається швидкістю корозії, це співвідношення обчислено, і отримані дані представлено в табл. 4.5, рис. 4.7. При збільшенні кількості електродних пар давача від 1 до 2 відношення P/q збільшується в 1,75 разів, а від 2 до 4 – в 1,3. Можна припустити, що подальше збільшення кількості електродних пар давача, не буде сприяти суттєвому підвищенню його чутливості [116]. Цей висновок узгоджується з результатами масометричних вимірювань, рис. 4.6.

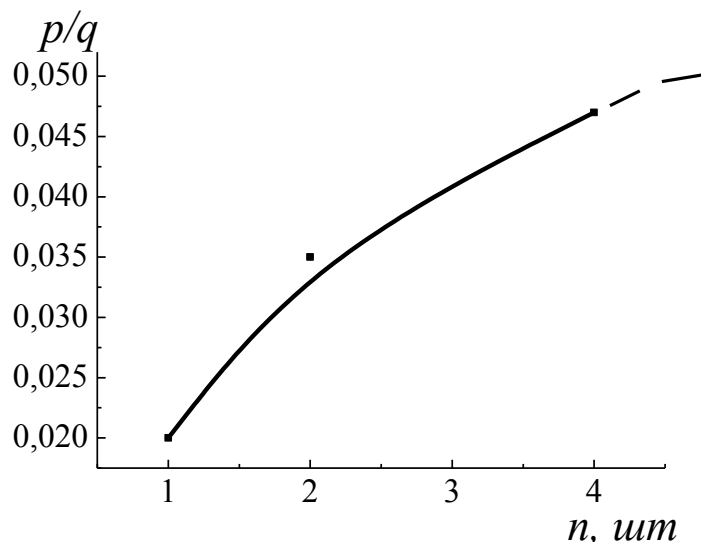


Рис. 4.7. Залежність співвідношення критичних параметрів від кількості електродних пар давача.

Співвідношення площ електродів та електроізолюючого прошарку S_1/S_2 становить 61 (модель № 1), 50 (модель № 2) у однопарних давачів і 19 (модель № 3), 12 (модель № 4) у двопарного та чотирипарного, відповідно. Чим менше співвідношення площ S_1/S_2 , тим вище імовірність електролітичного контакту між електродами давача внаслідок перекриття тонкими шарами або краплями сконденсованої води ізолюючого прошарку, що приводить до збільшення ефективної площі чутливого елементу і, як наслідок, меншої похибки у визначенні швидкості корозії.

Тому можна зробити висновок, що давач з чотирма електродними парами забезпечує визначення швидкості корозії в тонких плівках із заданою точністю.

Порівнюючи значення швидкостей корозії, отримані методом поляризаційного опору та масометрії (рис. 4.6 та табл. 4.5) встановлено, що більш об'єктивні результати отримані за допомогою давача, який має чотири електродні пари (модель № 4).

Порівняння розроблених одно-, двох- та чотирипарних давачів (моделі № 2-4) (табл. 4.2, 4.3 та 4.4) показало, що за температури 24 °С в перші години в адсорбційній плівці води швидкість корозії при 100 % вологості повітря становила для давачів моделі № 2, № 3 та № 4 відповідно $1,4 \cdot 10^{-3}$, $1,1 \cdot 10^{-3}$ та

0,022 мм/рік, за температури 70 °C у фазовій плівці – $2,0 \cdot 10^{-2}$, 2,52 та 0,44 мм/рік (за даними масометрії $5,0 \cdot 10^{-3}$ та 0,302 мм/рік, відповідно).

Похибки вимірювань чотирипарного давача (модель №4) як за вологості 100 % так і за вологості 75 %, табл. 4.4, коли утворюються фазові та адсорбційні плівки, становлять від 11 до 18 % та не перевищують 20 % на відміну від однопарного давача моделі № 2, похибки вимірювань якого в адсорбційних плівках понад 20 % (табл. 4.2).

Під час вимірювань паралельно з контролем температури повітря контролювали температуру поверхні давача. Відмічено, що температура поверхні давача, розташованого горизонтально без охолодження поверхні, була на 2-3 градуси меншою ніж температура повітря, що оточує (рис. 4.8).

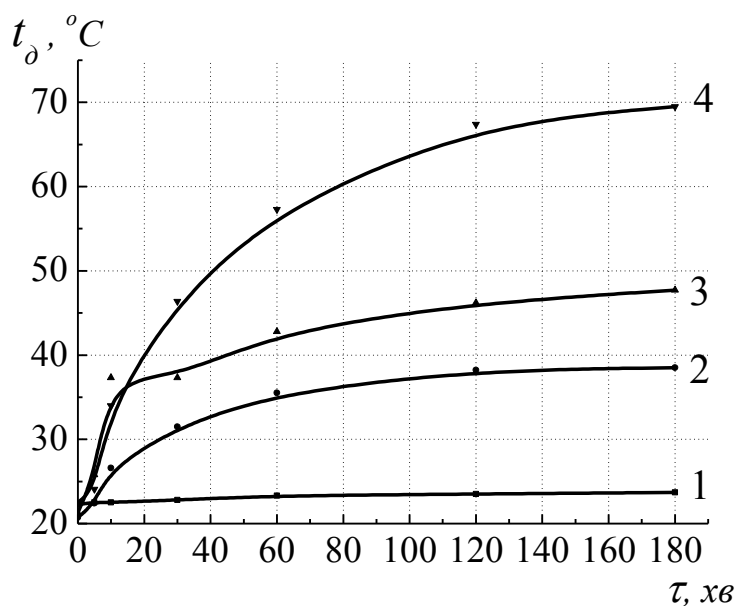


Рис. 4.8. Зміна температури поверхні давача впродовж 3 годин за відносної вологості 100 % та різних температур повітря:

1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.

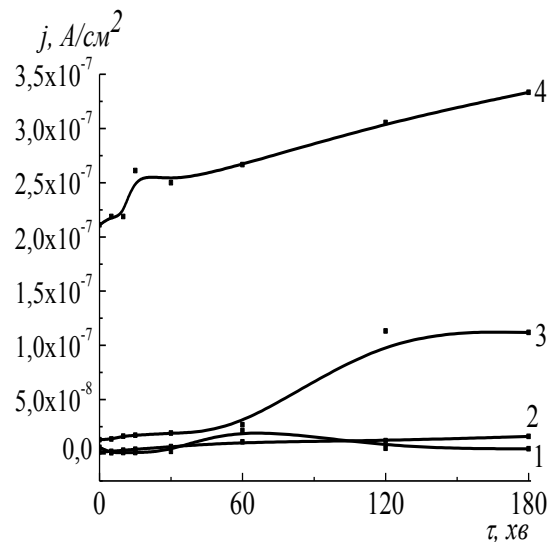
За температури повітря 24, 40 та 50 °C температура поверхні давача протягом першої години набувала сталого значення. За температури повітря 70 °C

температура поверхні давача встановилася тільки після закінчення третьої години. Наявність градієнту між температурою поверхні давача та температурою середовища, що оточує, сприяло прискоренню корозійних процесів. З ростом температури збільшувалася площа поверхні, що кородує.

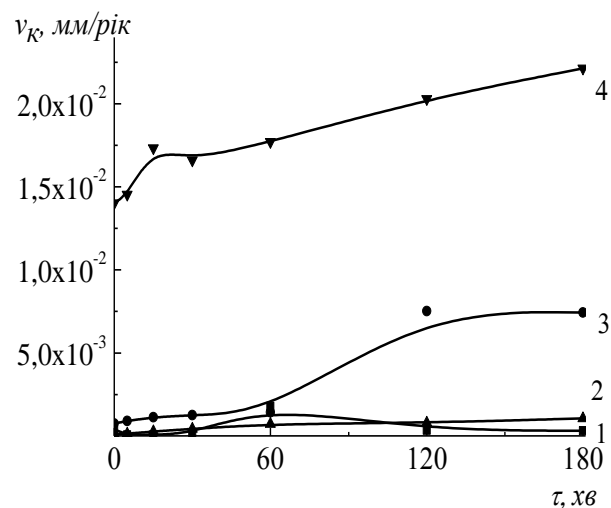
Швидкість корозії зростає із збільшенням площі під шаром вологи. При зміні температури змінюється товщина та густина плівки вологи, та що саме головне їх співвідношення. Стаціонарний режим корозії при температурах нижчих ніж 50 °C настає через 60 хвилин, а при температурі 70 °C встановлювався в межах 15-30 хвилин, а потім корозійні процеси починають прискорюватися, тобто корозія відрізняється при 70 °C та менше 70 °C. Плівка вологи за 70 °C більш активна, ніж при температурах нижчих 70 °C внаслідок випаровування та збільшення густини вологи.

За результатами дослідження умов перебігу корозійних процесів в тонких плівках (розділ 3) показано, що максимальних значень товщина плівки вологи з утворенням фазових шарів на поверхні металу за відносної вологості 100 % набуває за температур, наближених до 50 °C. За кімнатної температури наявні адсорбційні плівки. Порівняння чутливості давачів різних моделей впродовж 3 годин за показниками густини струму в А/см² та швидкості корозії в мм/рік за температур 24 °C (рис. 4.9, а, б) без конденсації вологи на поверхні з утворенням адсорбційної плівки вологи та 50 °C (рис. 4.9, в, г) з конденсацією вологи і утворенням фазової плівки підтвердила припущення щодо достатності чотирьох електродних пар в конструкції давача для визначення швидкості корозії в умовах утворення адсорбційних плівок. Аналіз кривих залежності густини струму від часу витримування за температур 24 та 50 °C (рис. 4.9) показав, що при кімнатній температурі, коли конденсації вологи не відбувається, найбільшу чутливість мав багатеелектродний давач з чотирма електродними парами (рис. 4.9, а, б, крива 4). При конденсації вологи відмічається випадіння ділянок з вимірювань у давачів з однією електродною парою (моделі № 1 та № 2), на що вказують занижені значення швидкості корозії і хід кривих 1 та 2 (рис. 4.9, в, г), а також зовнішній вигляд їх поверхні (рис. 4.2, б та 4.3, б).

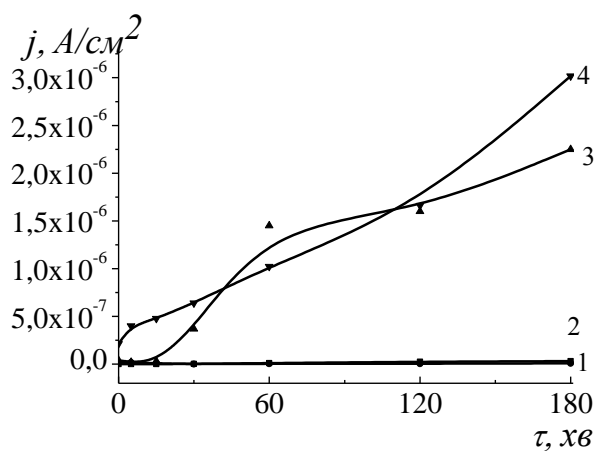
Характер кривих залежності густини струму та швидкості корозії від часу витримування давачів в контрольованих атмосферних умовах ідентичний (рис. 4.9). Тому подальші дослідження з визначення миттєвої швидкості корозії за різних умов, які є порівняльними, доцільно було проводити із вираженням



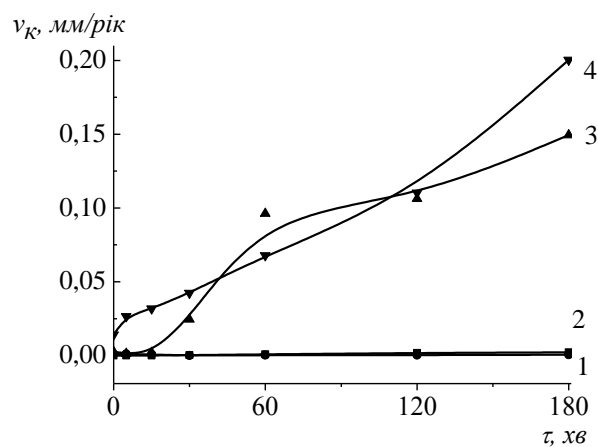
а



б



в



г

Рис. 4.9. Зміна густини струму та швидкості корозії впродовж 3 годин, визначені за допомогою давачів з різною кількістю електродних пар в контрольованих атмосферних умовах за відносної вологості 100 % та температури 24 °С (а, б) та 50 °С (в, г):

1 – модель № 1 (1 пара); 2 – модель № 2 (1 пара); 3 – модель № 3 (2 пари); 4 – модель № 4 (4 пари).

значень швидкості корозії в мм/рік згідно з ГОСТ 9.908 [114], із застосуванням константи методу В (розділ 2), за допомогою якої отримують достовірні значення швидкості корозії при перебігу корозійних процесів із дифузійним контролем [84, 90].

Зміна густини струму від $1 \cdot 10^{-7}$ А/см² та нижче (відповідає значенням швидкості корозії від $6,7 \cdot 10^{-3}$ мм/рік та нижче), визначена за допомогою давачів з різною кількістю електродних пар в контрольованих атмосферних умовах утворення адсорбційних плівок за температури 24 °С впродовж 3 годин з кроком 0,25 годин, вказує на високу чутливість чотирипарного давача, рис. 4.10. Як видно з рис. 4.10, в першу годину досліджень густина струму у адсорбційній плівці, визначена за допомогою давача моделі № 4, досягає значень близько $7 \cdot 10^{-7}$ А/см² (відповідає миттєвій швидкості корозії 0,046 мм/рік), потім уповільнюється.

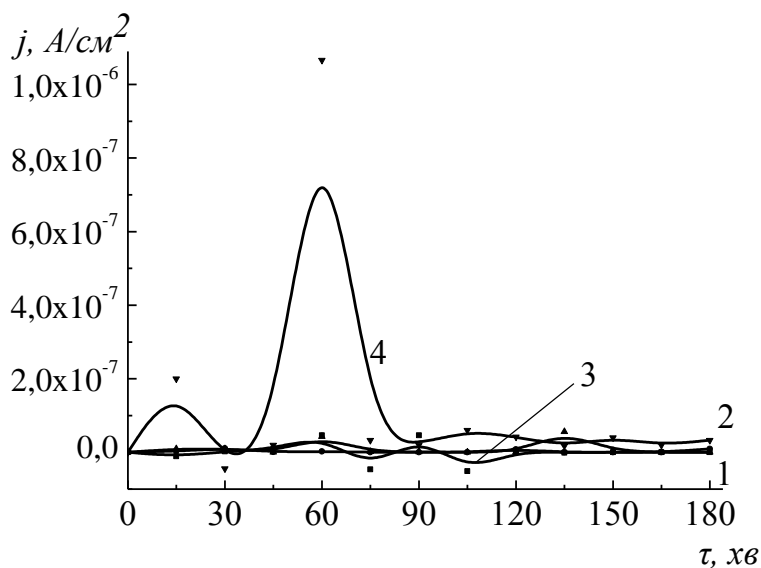


Рис. 4.10. Зміна густини струму визначена за допомогою давачів з різною кількістю електродних пар впродовж 3 годин за відносної вологості 100 % та температури 24 °С з кроком 0,25 годин: 1 – модель № 1 (1 пара); 2 – модель № 2 (1 пара); 3 – модель № 3 (2 пари); 4 – модель № 4 (4 пари).

Зважаючи на вище викладене, можна припустити, що чотирипарний давач (модель № 4) буде чутливий не тільки в адсорбційних плівках за відносної вологості близької до 100 %, але і при зниженні вологості до критичних значень.

4.5. Перевірка чутливості чотирипарного давача (модель № 4) при зниженні вологості до значень, наближених до критичних

Дослідження чутливості давача швидкості атмосферної корозії продовжували за умов 75 % вологості повітря, рис. 2.6 [110, 112, 116, 117]. При переході від вологості 100 % до 75 % змінюється характер зміни швидкості корозії в часі, тобто чотирипарний давач дозволяє не тільки визначати швидкість корозії з більшою точністю, але і контролювати кінетику атмосферної корозії сталі.

Зовнішній вигляд поверхні давачів після визначення швидкості корозії за відносної вологості 75 % за різних температур наведено на рис. 4.5, II, б, з якого видно, що в процесі вимірювань на поверхні давача утворюються адсорбційні плівки води. Візуально поверхня давача сприймалася сухою.

Але завдяки зменшенню ширини електродів та збільшенню їх кількості отримано суттєву різницю в значеннях швидкості корозії за різних температур. Результати визначення швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі за допомогою чотирипарного давача (модель № 4), наведені на рис. 4.5, II, б та табл. 4.4, свідчать про те, що швидкість корозії вуглецевої сталі за відносної вологості повітря 75 % зростає із підвищенням температури від 24 до 70 °C, як і за 100 % вологості, майже на порядок (від $2,08 \cdot 10^{-5}$ до $1,74 \cdot 10^{-4}$ мм/рік) внаслідок утворення плівки води на металевій поверхні, в цьому випадку адсорбційної. За температур 24 та 40 °C максимальних значень вона досягає в першу годину, потім уповільнюється (рис. 4.5, II, б, криві 1 та 2). За температури 50 °C характер зміни значень швидкості корозії як і в попередніх дослідженнях немонотонний, але близько як через 1 годину, коли шар плівки води досягає максимуму швидкість корозії має тенденцію до зростання (рис. 4.5, II, б, крива 3). За температури 70 °C швидкість корозії через 1 годину немонотонно зменшується, імовірно внаслідок висихання води більш швидко ніж в попередніх випадках. Але, навіть з часом, отримані значення швидкості корозії (рис. 4.5, II, б, крива 4) вищі ніж за температур від 24 до 50 °C (рис. 4.5, II, б, криві 1-3). Слід зауважити,

що під час висихання густина плівки вологи збільшується, що також може сприяти прискоренню корозійних процесів.

Черговість розташування та кріплення електродів поряд в умовах періодичної анодної поляризації одного електроду відносно іншого приводить до того, що електрод, який поляризується анодно, схильний до екранування поверхні продуктами корозії. На електроді, який поляризується катодно дуже висока імовірність утворення гідроксильних іонів OH^- . Так як іони OH^- мають більш високу рухливість, набагато вищу ніж рухливість іонів металу, вони швидше переміщуються від катода до аноду та сприяють утворенню на аноді плівки гідроксидів металу. Тому з часом анод пасивується, що приводить до підвищення перенапруги процесу розчинення металу за рахунок гальмування процесів дифузії іонів металу в анодних плівках. Це приводить до того, що з часом, процес корозії починає контролюватися анодною реакцією, швидкість якої менше, ніж катодної реакції. Таке пояснення справедливе для двоелектродної системи.

При застосуванні багатоелектродних систем, в яких електроди розташовують по чергово, іони OH^- , що утворилися на катоді, переміщуються в двох протилежних напрямках до поряд розташованих анодів, а іони водню можуть досягти катодів (катодних пластин) швидше, ніж у двоелектродній системі, оскільки у багатоелектродної системи відстань дуже мала, що приводить до усереднення умов як на катодній так і на анодній поверхнях. Це приводить до усереднення стану поверхні, і, як наслідок, в однаковому ступені може гальмувати і анодний, і катодний процеси. У цьому випадку швидкість анодного процесу буде визначатися дифузією іонів металу в плівках, а швидкість катодного процесу – дифузією молекул кисню через плівку. З часом такий характер зміни струму давача мало змінює природу контролюючого процесу, тобто застосування багатоелектродної системи мало буде впливати на показання струму корозії через зміну механізму контролюючого електродного процесу.

Із зростанням температури в тонкій плівці електроліту зменшується концентрація кисню, із зменшенням концентрації кисню зменшується швидкість

корозії, що дозволяє припустити наявність катодного контролю корозійного процесу.

За випаровування води з поверхні електродів та утворення продуктів корозії електропровідність тонкої плівки зростає [118, 119], що не зменшує чутливості давача з часом, оскільки продукти корозії також є гігроскопічними, здатними тривалий час утримувати вологу, навіть якщо за певних умов значення критичної вологості може знижуватися.

Похибки у вимірюванні швидкості корозії за використання багатоелектродного давача. Основні джерела похибок у вимірюванні швидкості корозії методом поляризаційного опору, висвітлені в роботах [79, 85-87, 92, 94] та інших, є такими:

- нелінійність поляризаційної кривої в області потенціалу корозії;
- близькість потенціалу корозії до рівноважних потенціалів спряжених реакцій;
- неточність у визначенні коефіцієнта пропорційності між швидкістю корозії v_k та $1/R_p$;
- швидка мимовільна зміна потенціалу корозії;
- високий омичний опір середовища ($R_s \gg R_p$).

Однак, вищезазначені похибки можна в деякій мірі зменшити, застосовуючи додаткові заходи під час вимірювань, як один з них, наприклад, збільшення кількості електродних пар давача. Експериментально показано (рис. 4.6), що збільшення кількості пар електродів давача від одної до чотирьох суттєво підвищує збіжність результатів вимірювання з даними масометрії [120].

Отримані результати можна пояснити розглянувши розподіл струму та густини струму по поверхні коповерхневого давача (рис. 4.11). Як видно з рисунку, ці показники є найбільшими на ділянках поверхні, які знаходяться безпосередньо біля електроізолюючого прошарку. По мірі віддалення від нього струм зменшується до мінімального значення, рис. 4.11, б. Під час вимірювань фіксується усереднене значення струму, яке не відповідає реальному і є заниженим.

Якщо поверхню електродів (рис. 4.11) розбити на окремі ділянки, то, як показано на рис. 4.12, відповідно до правила Кірхгофа, густина струму на ділянці 1 має бути більшою, ніж на більш віддаленій ділянці 2 внаслідок збільшення суми омичних опорів при подовженні шляху переміщення носіїв заряду будь-якої природи. Повне аналітичне рішення задачі диференційного обчислення результатів визначення поляризаційного опору передбачає умову наближення площі ділянок типу 1 і 2 до нуля. Тому треба оцінити похибки вимірювання на цих ділянках. Зважаючи на рис. 3.4, обґрунтування похибки вимірювання поляризаційного опору є нетривіальною задачею.

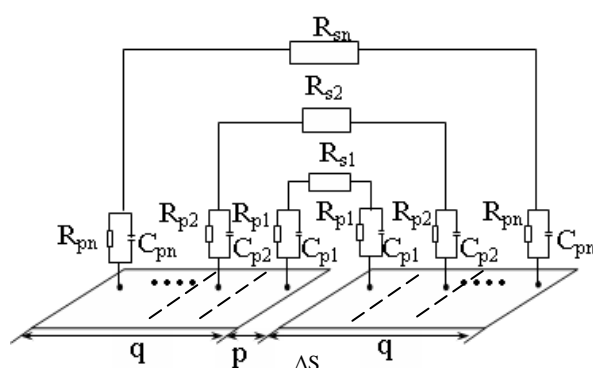


Рис. 4.11 – Схема двоелектродної системи з коповерхневим розміщенням електродів для диференціювання поверхні давача [94].

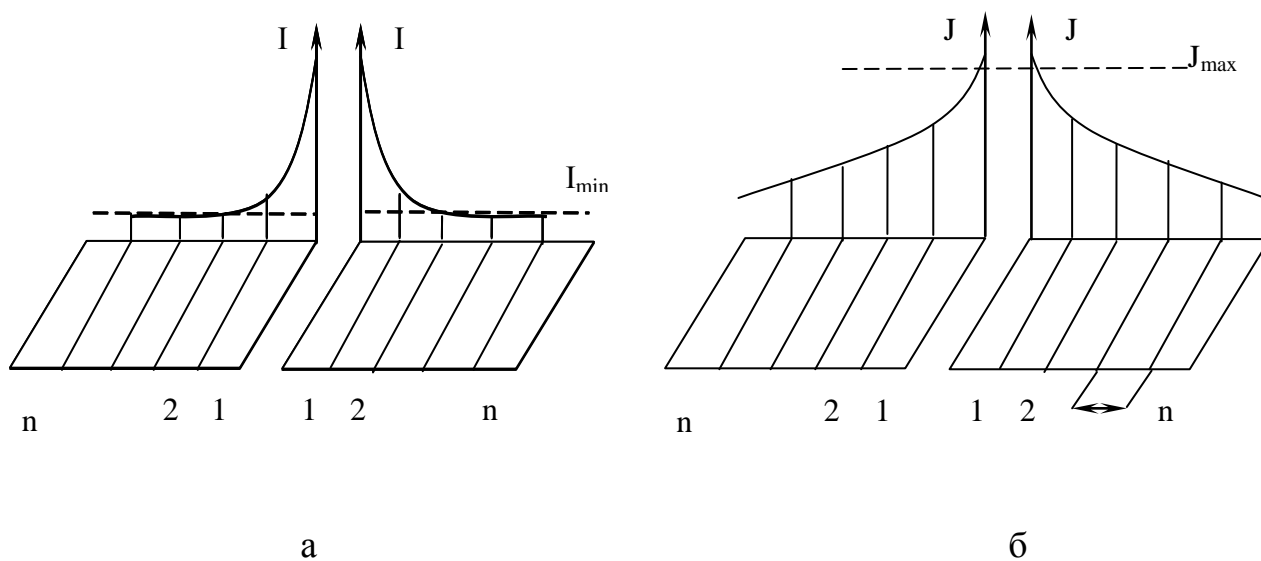


Рис. 4.12. Схематичне зображення зміни струму (а) та густини струму (б) за поляризації 0,01 В на ділянках електродів однопарного давача.

Як зазначено раніше, поляризаційний опір може бути представлений як нахил дотичної до поляризаційної кривої $i = f(\Delta E)$ у точці з координатами $(\Delta E; i)$:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}. \quad (4.1)$$

Тобто, прямолінійність залежності

$$i = f(\Delta E) \text{ при } 0 < \Delta E = (E_i - E_C) < 10 \dots 30 \text{ мВ} \quad (4.2)$$

є результатом лінійної апроксимації експоненційної залежності густини струму від поляризації з певною заданою похибкою (рис. 3.4).

Адже, за виконання умови рівняння (4.2) внаслідок перебігу електрохімічних процесів на ділянках 1 і 2 значення R_p на них повинні бути однаковими. Але похибка визначення R_p не входить до задач цієї роботи.

На рис. 4.12 наведено спрощене обґрунтування похибки визначення поляризаційного опору, яке змушує скорочувати ширину електродів. Треба враховувати те, що вимірюють завжди силу струму, однак відповідно до рівняння (4.2) струм розподіляється по площі електроду. Діюча густина струму задається менше верхньої допустимої межі (рис. 4.12, а), що визначена з рис. 3.4. При цьому, електронний прилад, що реєструє струмовий відгук електродної пари, має нижню межу вимірювання, означену на рис. 4.12, б. Тоді, очевидно, є потреба обмежити площу електродів лише першою ділянкою для того, щоб виключити ту віддалену частину поверхні електрода, яка не дає помітного внеску у вимірювання струму, рис. 4.12. Спрощення, наведене на рис. 4.12, б, полягає також у тому, що графічно не розглядається сумування струмів з окремих ділянок, або дані рисунку можна трактувати так, що I_{\min} вже є результатом сумування прилеглих до ізолюючого прошарку ділянок. При цьому варто відмітити, що чіткого пояснення причини збільшення похибки визначення R_p за умови збільшення ширини електродів поки що не існує, хоча експериментальні дані дають однозначне цьому підтвердження [111, 112, 113, 116, 117]. Виходячи з вище сказаного, можна сформулювати *технічне протиріччя* двоелектродного коповерхневого давача поляризаційного опору:

- з одного боку, для зниження похибки вимірювання необхідно зменшувати ширину електродів давачів (параметр q з рис. 1.18, б);
- з іншого боку, зниження нижньої межі вимірювання струму поляризації I_{\min} (рис. 4.12, б), яка визначається параметрами електронних приладів, вимагає збільшення площі робочої поверхні електродів, щоб за незмінної густини струму поляризації отримати вищий вимірюваний струмовий сигнал.

Вирішити це технічне протиріччя шляхом збільшення довжини електродів неможливо, оскільки очікуване збільшення їх площі супроводжується проблемами монтажу давача на реальних об'єктах контролю, поверхня яких в загальному випадку, особливо при збільшенні масштабів, мусить розглядатися як криволінійна. Тому було запропоновано збільшувати кількість пар відносно коротких електродів з технічно допустимою шириною робочої поверхні.

Дані рис. 4.12 вказують на те, що чотири пари електродів є оптимальною їх кількістю. Оптимум визначається, з одного боку, описаною вище тенденцією до зниження похибки вимірювання R_p при збільшенні сумарної площі електродних пар за мінімізації ширини самих електродів. З іншого боку, похибка вимірювань зростає при збільшенні числа пар електродів більш інтенсивно, коли кількість пар електродів більше чотирьох. Адже монтаж чутливого елементу з кількістю електродних пар більше чотирьох викликає технічні труднощі, що може призвести до додаткових похибок, описаних нижче.

На рис. 4.13 наведено відбитки, чутливого елемента чотирипарного давача на поверхні фільтрувального паперу, розміщеного на вакуумній резині, за допомогою порошкового тонера. Відбитки робили з різною силою натискання, внаслідок чого площа контакту дещо змінювалася. Проте, загальним для всіх відбитків (рис. 4.13) є наявність вираженого тризонного контакту поверхонь давача і площини паперу, за якого щонайменше один кут чутливого елементу відстає від площини відбитку. Відбитки чутливих елементів з більшим і меншим числом електродів відсутні, оскільки на момент одержання чіткого пояснення другої тенденції впливу на похибку вимірювань всі чутливі елементи з числом електродів окрім чотирьох були розмонтовані.

Отриманий результат з одного боку цілком відповідає Евклідовій геометрії, тобто криволінійна поверхня має стабільно контактувати з площиною лише у трьох точках. Розміри чутливого елемента з восьми електродних пар повинні бути (50×50) мм, а чутливий елемент з чотирьох – близько (50×25) мм. Відповідно, граничний результат цього експерименту, екстрапольований на восьмипарний давач, можна представити на рис. 4.14. З рисунку видно, що квадратний у проекції чутливий елемент щільно контактує з поверхнею теплопровідної алюмінієвої основи лише по частині своєї площі, яка знаходиться під кривими 1 і 2.

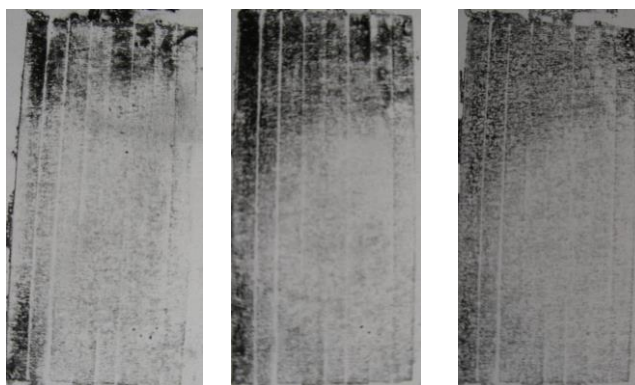


Рис. 4.13. Фото відбитків чутливого елемента чотирипарного давача, отриманих з різною силою натискання.

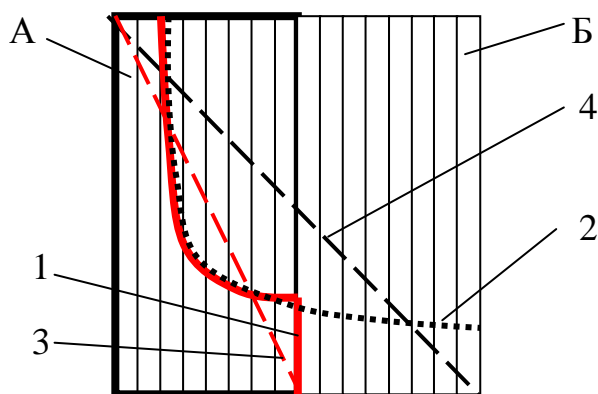


Рис. 4.14. Модель поверхні щільного контакту чутливого елемента давачів з чотирма (А) і вісьмома (Б) парами електродів:

1, 2 – площа під кривими А та Б, відповідно;

3, 4 – діагоналі чутливих елементів давачів з чотирма і вісьмома парами електродів.

Зважаючи на форму відбитків з рис. 4.13 може бути змодельована площа поверхні контакту пакетів електродів з алюмінієвою основою. При моделюванні враховано, що *конструктивною особливістю давача є можливість повного контакту з основою однієї пари електродів*.

Таким чином, моделювання поверхні теплопередачі від алюмінію до сталевих електродів на рис. 4.13, 4.14 пояснює причину збільшення похибки вимірювань зі збільшенням числа пар електродів. Збільшення числа пар від однієї до чотирьох і далі до восьми знижує частку поверхні достатньо щільного контакту електродного пакету з алюмінієвою основою від 100 % до близько 50 % і далі до ~30 %. Загалом, вплив обох тенденцій – збільшення площі робочої поверхні електродів та зниження при цьому площі щільного контакту з алюмінієвою теплопровідною основою – на екстремальну залежність похибки вимірювань від числа пар електродів наведено на рис. 4.15.

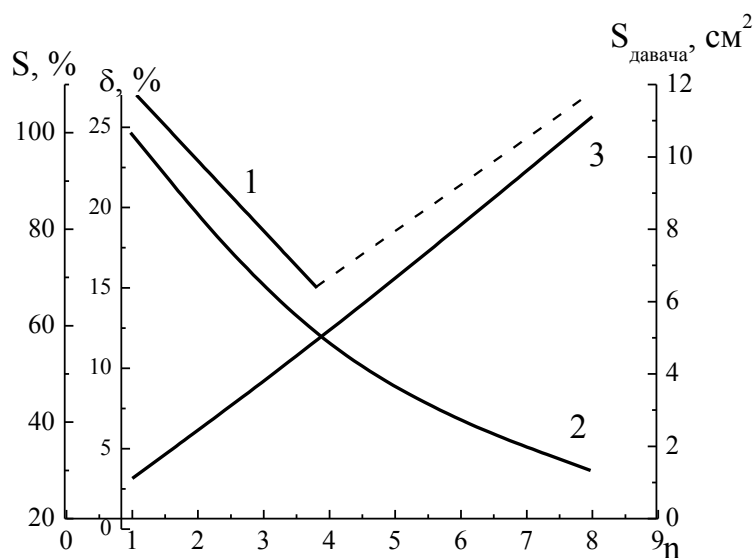


Рис. 4.15. Залежність похибки вимірювань поляризаційного опору (1) від кількості електродних пар (n) з урахуванням тенденцій зменшення площі поверхні контакту електродів з алюмінієвою основою (2) та збільшення їх площі робочої поверхні (3). Штриховою лінією позначено очікувані результати непроведених дослідів.

Можна передбачити, що збільшення точності виконання багатоелектродних чутливих елементів, використання інших клейових композицій між чутливим елементом і основою, збільшення теплопровідності цих композицій із застосуванням досвіду виготовлення теплопровідних паст для потужних діодів, транзисторів і процесорів, а також підвищення надійності кріплень дозволить збільшити допустиме число пар електродів, а відповідно – знизити похибку вимірювань більш повільних корозійних процесів.

Вплив зменшення частки поверхні теплообміну зі збільшенням числа електродних пар полягає у зростанні запізнення зміни температури поверхні давача порівняно зі зміною температури поверхні металоконструкції, корозійний стан якої досліджують за швидкістю корозії в локальних місцях. Тобто, у перехідний час зміни температури повітря відносно температури металоконструкції, що кородує, давач надає неадекватні дані. Оскільки такий перехідний період може становити не менше половини доби, то необгрунтоване збільшення числа електродів може повністю знецінити результати корозійного моніторингу.

Варто вказати також на *ще одну можливу причину зниження похибки* вимірювань поляризаційного опору зі збільшенням числа електродів, з якої витікає можливість подальшого удосконалення давача.

При виготовленні пакету електроди між собою склеювали композицією на основі епоксидної смоли, гідрофільність якої відрізняється від гідрофільності матеріалу електродів. Зважаючи на відношення ширини електродів і електроізолюючого прошарку та їх дійсну ширину, деякі краплі конденсату, що періодично утворюються на поверхні давача, повинні мати не сферичну форму. Проте, зі збільшенням числа пар електродів і збільшенням довжини ліній прилягання електродів до електроізолюючого прошарку, ця проблема повинна статистично нівелюватися. Можливо, що використання гідрофільних ізоляційних матеріалів, або гідрофілізація відкритої поверхні електроізолюючого прошарку сприятиме подальшому зниженню похибки вимірювань.

Треба зазначити, що в роботі зменшено ширину електродів втричі, що також сприяло зменшенню похибки вимірювання.

Таким чином, базуючись на описаних вище теоретичних основах (підрозділ 1.5), розроблені електрохімічні коповерхневі давачі для визначення швидкості суцільної корозії вуглецевої сталі в тонких фазових та адсорбційних плівках вологи, що утворюються в атмосфері, у тому числі при застосуванні протикорозійних заходів – зниження відносної вологості повітря [109-112]. Встановлено, чутливість давачів підвищується із збільшенням кількості електродних пар та зменшенням їх критичних параметрів (ширини пластин та товщини ізолюючого прошарку) та становить 10^{-5} мм/рік (10^{-9} А). Розширено сферу застосування методу поляризаційного опору, який адаптовано для умов захисту від атмосферної корозії, де, як спосіб захисту, застосовано зниження відносної вологості повітря.

На основі методичного підходу щодо розроблення давачів та проведених досліджень встановлено вимоги до давачів та сферу їх застосування, які покладені в основу розділу методики «Вимоги до давачів швидкості атмосферної корозії» та методики визначення швидкості атмосферної корозії в замкнутих об'ємах [110, 113, 117] (додаток А). Показано, що оптимальною конструкцією давача, надійного та чутливого в умовах не тільки фазових шарів вологи, а і адсорбційних за відносної вологості повітря від 100 % до 75 %, є багатоелектродний чотирипарний давач. Давач верифіковано в ДП «Укрметртестстандарт», отримано протокол перевірки працездатності (додаток Б).

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 4

1. На основі теоретичних розробок конструювання давачів, критеріями яких є відстань між електродами, співвідношення площ електродів та міжелектродної поверхні, кількість електродних пар, розроблені оптимальні за цими параметрами конструкції електрохімічних коповерхневих давачів (одно-, дво- та чотиріпарні) для моніторингу захисту від атмосферної корозії в умовах зниження вологості повітря від 100 до 75 %, що дозволило розширити сферу застосування методу поляризаційного опору.

2. Показано, що основним критерієм, який впливає на чутливість електрохімічних давачів з коповерхневим розташуванням електродів, є відношення ширини електродів до товщини електроізолюючого прошарку. Встановлено, що при збільшенні кількості електродних пар давача від 1 до 2 відношення збільшується в 1,75 разів, а від 2 до 4 – в 1,3. Подальше збільшення кількості електродних пар давача, не буде сприяти суттєвому підвищенню його чутливості внаслідок похибки вимірювання, пов'язаної з технологією виготовлення. Давач з чотирма електродними парами забезпечить визначення швидкості корозії в тонких плівках із заданою точністю.

3. Вперше створено давач швидкості атмосферної корозії, конструкція якого дозволила оптимізувати вплив зміни температури поверхні металевої конструкції, та більш достовірно визначати миттєву швидкість корозії в умовах, в яких можлива на поверхні металевих конструкцій конденсація вологи. Підвищення чутливості визначення швидкості корозії досягнуто за рахунок зменшення товщини електроізолюючого прошарку (до значення співставленого з товщиною плівки вологи) та підвищення його перехідного електричного опору, зменшення ширини та товщини електродів, збільшення їх кількості. Кріплення на основі з теплопровідного матеріалу неагресивного відносно сталі сприяє зменшенню температурної інерційності давача. Оптимальною конструкцією давача, надійного та чутливого в умовах не тільки фазових шарів вологи, а і

адсорбційних при зниженні відносної вологості повітря від 100 % до 75 %, є багатоелектродний чотирипарний давач. Чутливий елемент давача виготовляється із матеріалу металеві конструкції або аналогічного. Давач верифіковано в ДП «Укрметртестстандарт», отримано протокол перевірки працездатності.

4. Висока чутливість чотирипарного давача дала можливість виявити відмінності у тривалості встановлення стаціонарного режиму корозії залежно від температури оточуючого повітря. Встановлено, що за температур нижчих ніж 50 °С, режим встановлюється через 60 хвилин, а за температури 70 °С – в межах 15-30 хвилин з наступним зростанням швидкості корозії. Плівка вологи за 70 °С більш активна ніж за температур нижчих 70 °С внаслідок ефекту випаровування та збільшення її густини. Наявність градієнту між температурою поверхні давача та температурою оточуючого повітря сприяла прискоренню корозійних процесів внаслідок більш інтенсивного зволоження поверхні з утворенням фазових плівок вологи.

5. Показано, що застосування багатоелектродної системи мало впливатиме на значення струму корозії через зміну механізму контролюючого електродного процесу через те, що відстань між електродами мала, що приводить до усереднення умов та стану як катодної, так і анодної поверхонь і, як наслідок, в однакій мірі гальмування анодного (характеризується дифузією іонів металу в плівках) і катодного (характеризується дифузією кисню через плівку) процесу.

6. Виявлено, що похибками вимірювання при збільшенні кількості електродних пар (від однієї до восьми) є: зниження частки поверхні достатньо щільного контакту чутливого елемента (електродного пакету) з алюмінієвою основою (приблизно вдвічі) внаслідок збільшення площі робочої поверхні електродів; спотворення крапель вологи внаслідок різниці гідрофільності матеріалів електродів та ізолюючого прошарку. Зниженню похибки вимірювань методу сприятиме удосконалення конструкції давачів, підвищення гідрофільності ізолюючого прошарку між електродами або гідрофілізація його відкритої поверхні, а також теплопровідності прошарку між чутливим елементом та алюмінієвою основою.

7. Моделі електрохімічних давачів захищені патентами [111, 113].
8. Основні наукові результати розділу опубліковані в роботах автора [116, 117, 120, 121].

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ

Давачі – дуже важлива частина корозійного моніторингу, тому треба ретельно продумати не тільки їх тип, матеріал і конструкцію, але і точки розміщення [122].

Мета досліджень цього розділу – перевірка чутливості чотирипарного давача в умовах відносної вологості повітря, наближеної до критичних значень, з утворенням адсорбційних плівок, урахуванням конструкційних особливостей та температури самої конструкції (рис. 2.3, г). В цьому розділі представлено результати перевірки чутливості давача моделі № 4, що дало можливість розширити сферу застосування методу поляризаційного опору в умовах тонкоплівкової корозії.

5.1. Вплив температури основи чотирипарного давача на його чутливість за різних температур і вологості повітря

Відомо, що наявність різниці між температурою поверхні давача та температурою оточуючого середовища сприяє конденсації вологи на металевій поверхні та прискоренню корозійних процесів. Металеві конструкції, що експлуатуються, мають велику масу, тому вони нагріваються та охолоджуються повільніше ніж повітря. В процесі денного циклу «нагрівання-охолодження» на металевій конструкції є «холодні» ділянки, на яких температура поверхні може бути на кілька десятків градусів менше, ніж температура оточуючого повітря. На таких ділянках створюються умови для конденсації вологи та прискорення процесів корозії в цих місцях. Відомо, що різниця температур між повітрям та металевою конструкцією 3 °C достатня для випадіння роси. Моделювання умов створення градієнту температури між металевою

конструкцією і атмосферним повітрям та її конструкційних особливостей проводили згідно з підрозділом 2.4 за схемою, наведеною на рис. 2.7.

Результати визначення швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі на *охолоджуваній* металевій поверхні за допомогою чотирипарного давача за різних температур повітря та відносній вологості 100 % наведено на рис. 5.1, I, а, в та в табл. 5.1. З аналізу отриманих даних випливає, що швидкість корозії вуглецевої сталі зростала із підвищенням температури від 24 до 70 °C майже на порядок – від 0,0029 мм/рік при 24 °C до 0,045 мм/рік при 70 °C. Зовнішній вигляд поверхні давачів, що наведено на рис. 5.1, I, б, також вказував на збільшення кількості продуктів корозії на анодних ділянках, що утворюються при зростанні швидкості корозії. Слід відмітити, що швидкість корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні за 100 % вологості повітря була майже на порядок нижчою, ніж на поверхні, що не охолоджувалася (розділ 4). Це вказує на значний вплив відносної вологості та наявності на поверхні метала плівки води. На неохолоджуваній поверхні утворювалась більш тонка плівка води, в якій корозія перебігала з більш високою швидкістю (рис. 4.5, I, а, табл. 4.4). Як видно з кривих 1-4, рис. 5.1, а швидкість корозії починає зростати, як тільки на поверхні метала починає конденсуватися вода, що підтверджується зовнішнім виглядом давачів (рис. 5.1, I, в). Крива 4 (рис. 5.1, I, а) демонструє, що при випаровуванні води з металеві поверхні чутливого елемента давача за температури 70 °C швидкість корозії значно зростає внаслідок полегшення відновлення кисню у тонкій плівці при зменшенні її товщини, тобто з часом плівка, імовірно, трансформується з фазової в адсорбційну. При цьому збільшується її густина, що супроводжується зростанням струму, тобто прискоренням катодного процесу. За температур від 24 до 50 °C корозійні процеси перебігають повільніше, про що свідчать криві 1-3 (рис. 5.1, I, а). Відомо, що згідно з правилом Вант-Гофа підвищення температури на 10 °C прискорює корозійні процеси в 2-4 рази.

Аналогічні дослідження на *охолоджуваній* поверхні проводили за відносної вологості 75 % та різних температурах.

На рис. 5.1, П, в та табл. 5.1 наведено результати визначення швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі за допомогою чотирипарного давача (модель № 4), розташованого на *охолоджуваній* поверхні за відносної вологості повітря 75 % та різних температур. Отримано, що швидкість корозії вуглецевої сталі зросла із підвищенням температури від плюс 24 °С до 70 °С майже на два порядки – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік при 24 °С до $1,15 \cdot 10^{-3}$ мм/рік за 70 °С. За відносної вологості 75 % сприятливі умови для конденсації вологи були досягнуті за температур оточуючого повітря 50 °С та вище. В цих умовах на поверхні давача утворилися краплі вологи і швидкість корозії одразу зросла на порядок (табл. 5.1), $4,92 \cdot 10^{-4}$ мм/рік за 40 °С та $1,22 \cdot 10^{-3}$ мм/рік за 50 °С.

Зовнішній вигляд поверхні давачів (рис. 5.1, П, г) також вказував на посилення конденсації вологи, що сприяє зростанню швидкості корозії (рис. 5.1, П, б, криві 2-4). Слід відмітити, що швидкість корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні за 75 % вологості повітря (рис. 5.1, П, б) була майже на порядок *вищою*, ніж на поверхні, що не охолоджувалася (рис. 4.5, П, в). Відмічено, що температура поверхні давача була на 10-50 градусів меншою, ніж температура оточуючого повітря та впродовж 3 годин змінювалася незначно (рис. 5.2).

За даними [1] швидкість катодного процесу відновлення кисню за однієї товщини плівки вологи вказує на те, що при зниженні відносної вологості швидкість процесу завжди вище.

Таким чином з аналізу даних витікає, що швидкість корозії вуглецевої сталі на *неохолоджуваній* поверхні при зменшенні вологості оточуючого повітря від 100 до 75 % зменшилася на три порядки (рис. 4.5, табл. 4.4). Швидкість корозії вуглецевої сталі на *охолоджуваній* поверхні при зниженні вологості оточуючого повітря від 100 до 75 % зменшилася на порядок (рис. 5.3, табл. 5.1). Швидкість корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні за 75 % вологості повітря (рис. 5.1, П, б) була майже на порядок *вищою*, ніж на поверхні, що не охолоджувалася (рис. 4.5, П, в).

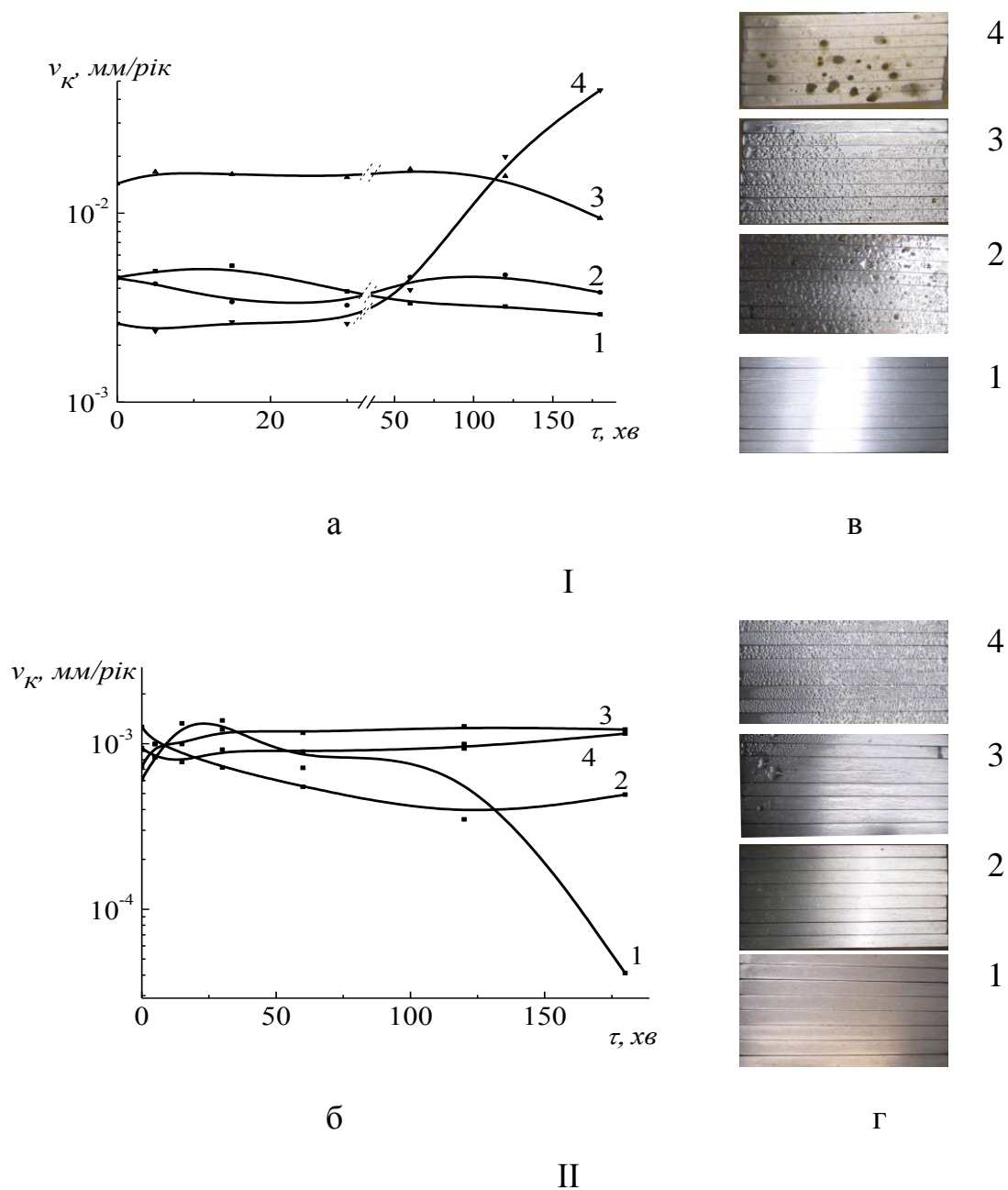


Рис. 5.1. Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі Ст3 (а, б) в часі, визначена за допомогою чотирипарного давача (модель № 4), розташованого на охолоджуваній металевій поверхні, за відносної вологості повітря 100 % (I) та 75 % (II) і різних температур (1-4), та зовнішній вигляд поверхні давачів (в, г): 1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.

Таблиця 5.1

Вплив температури на швидкість атмосферної корозії вуглецевої сталі Ст3 після 3 годин досліджень за відносної вологості 100 % та 75 %
(модель № 4, розташована на охолоджуваній металевій поверхні)

Температура, °C	Вологість повітря 100 %		Вологість повітря 75 %	
	Температура поверхні давача, °C	Швидкість корозії, мм/рік	Температура поверхні давача, °C	Швидкість корозії, мм/рік
24	від 12,0 до 12,7	0,0029	від 20,0 до 20,7	$4,0 \cdot 10^{-5}$
40	від 16,2 до 16,9	0,0038	від 20,0 до 20,7	$4,92 \cdot 10^{-4}$
50	від 14,2 до 14,9	0,0094	від 20,2 до 22,6	$1,22 \cdot 10^{-3}$
70	від 15,1 до 16,4	0,045	від 20,2 до 21,5	$1,15 \cdot 10^{-3}$

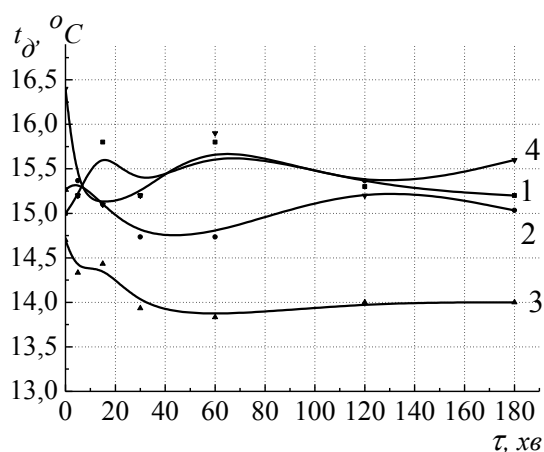
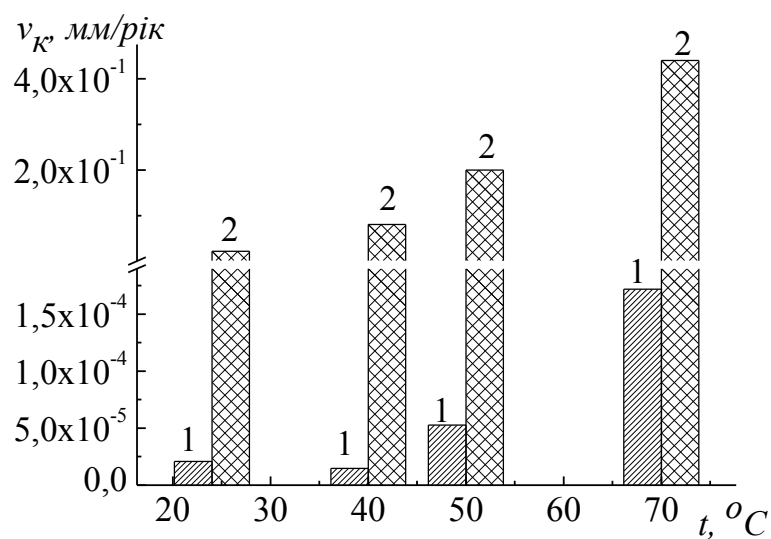
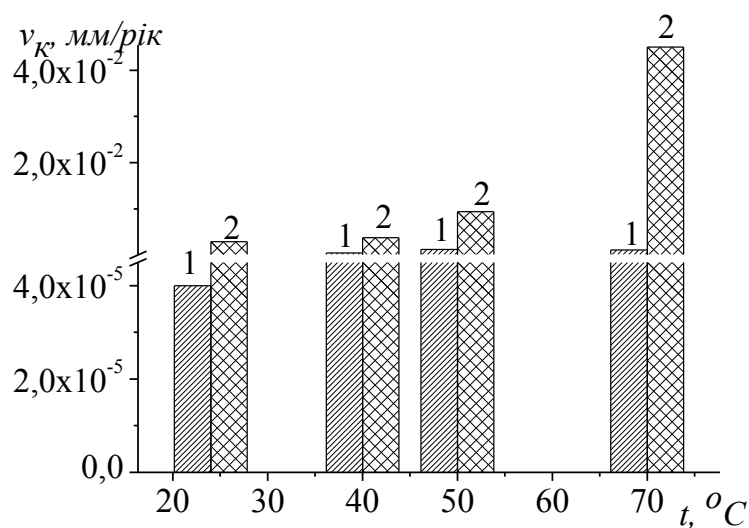


Рис. 5.2. Зміна температури поверхні давача, розташованого на охолоджуваній металевій поверхні, в часі за відносної вологості повітря 75 % та різних температур: 1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.



а



б

Рис. 5.3. Співставлення швидкостей корозії вуглецевої сталі, визначених за допомогою чотирипарного давача (модель № 4) на неохолоджуваній (а) та охолоджуваній поверхні (б) протягом 3 годин, за різних температур повітря, відносних вологостей 75 та 100 %:

1 – відносна вологість 75 %;

2 – відносна вологість 100 %.

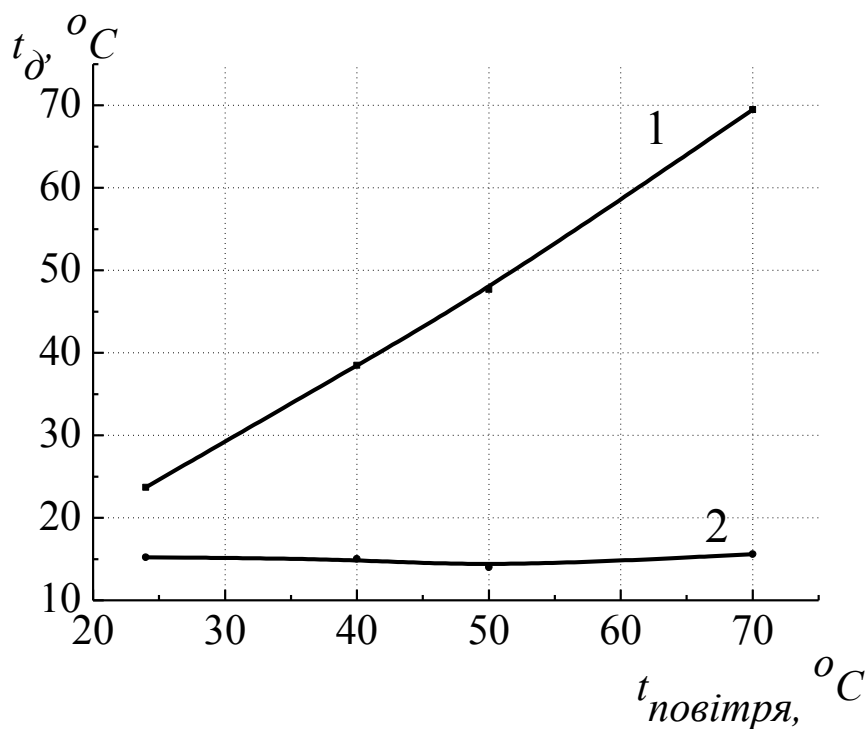


Рис. 5.4. Зміна температури поверхні давача залежно від температури оточуючого повітря на неохолодженій та охолодженій поверхні після 3 годин витримування:

- 1 – давач розміщено на неохолоджуваній поверхні;
- 2 – давач розміщено на охолоджуваній поверхні.

Температура поверхні давача за різних температур оточуючого повітря на неохолодженій поверхні впродовж 3 годин витримування змінювалася на 10-50 °C (рис. 5.4, крива 1), на охолодженій – практично не змінювалася (рис. 5.4, крива 2). Підвищення температури поверхні давача сприяло збільшенню значень швидкості корозії.

5.2. Дослідження чутливості чотирипарних давачів за різних температур повітря в щілинах різної ширини

Як було зазначено раніше, наявність різниці між температурою поверхні давача та температурою середовища, що оточує, сприяє конденсації вологи на металевій поверхні та прискоренню корозійних процесів. Відомо також, що в щілинах створюються сприятливі умови для перебігу корозійних процесів з підвищеною швидкістю порівняно зі швидкістю корозії на поверхнях, які провітрюються.

В лабораторних умовах було змодельовано лабораторний стенд для дослідження швидкості атмосферної корозії в щілинах різної ширини між поверхнею чутливого елемента давача та повітрям, який наведено на рис. 2.7. Дослідження процесів корозії проводили у модельній атмосфері з відносною вологістю 75 %, температурою 24, 40, 50 та 70 °C. Для цього давачі швидкості атмосферної корозії розміщували на охолоджуваній поверхні в штучно створених щілинах різної ширини. Досліджували швидкість атмосферної корозії в щілинах шириною 6 та 1 мм. Крім того, щілину шириною 1 мм моделювали таким чином, що нижня та верхня її поверхні мали нижчу температуру, ніж температура оточуючого повітря. Результати досліджень швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні в щілинах різної ширини, отримані за допомогою чотирипарного давача (модель № 4) за різних температур повітря, відносній вологості 75 % наведено на рис. 5.5-5.6 та в табл. 5.2.

Отримано, що швидкість корозії вуглецевої сталі при відносній вологості 75 % в щілині шириною 6 мм зростає із підвищенням температури від 24 до 70 °C майже на два порядки – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік при 24 °C до $1,49 \cdot 10^{-3}$ мм/рік при 70 °C. Конденсація вологи у вигляді крапель на поверхні давача починалася за температури 50 °C (рис. 5.5, а).

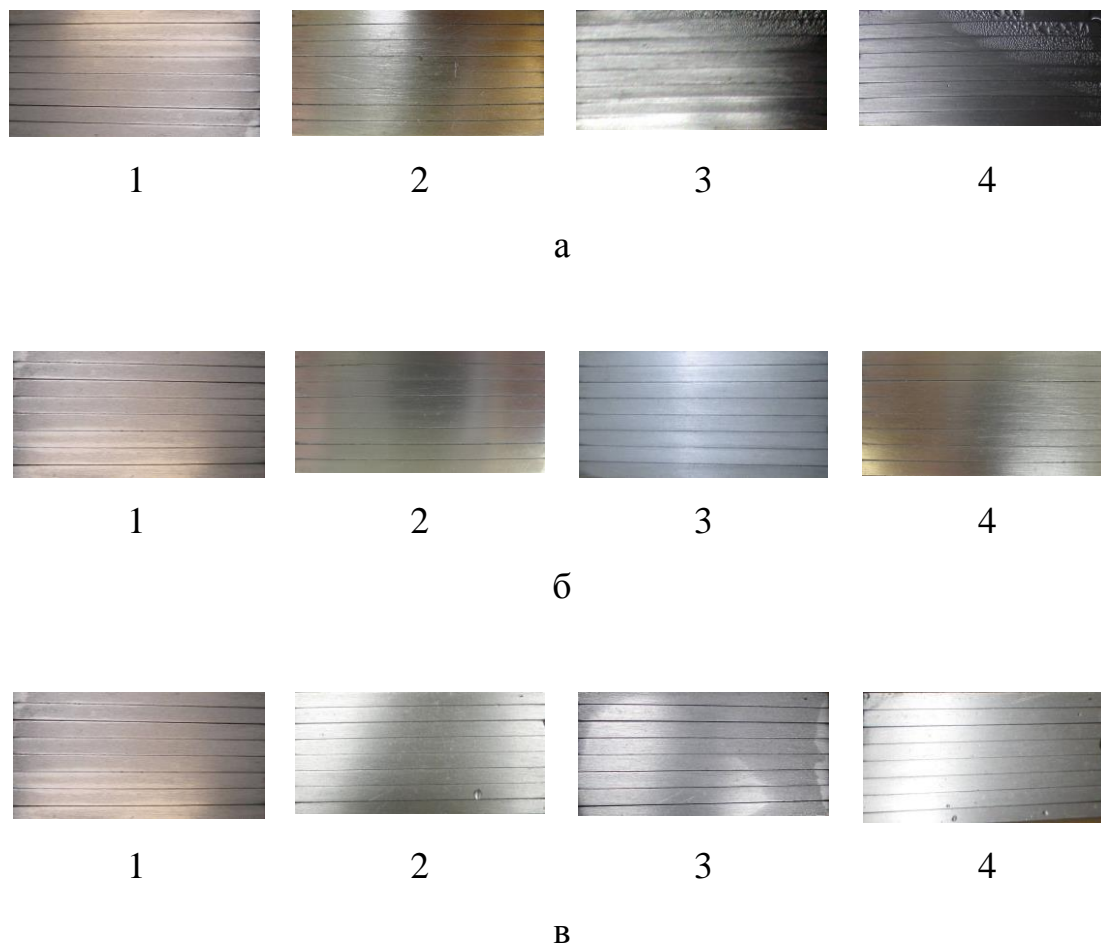
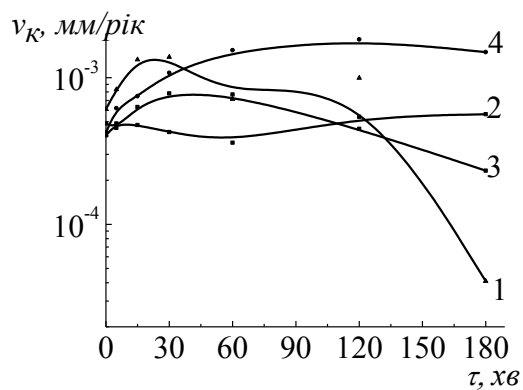
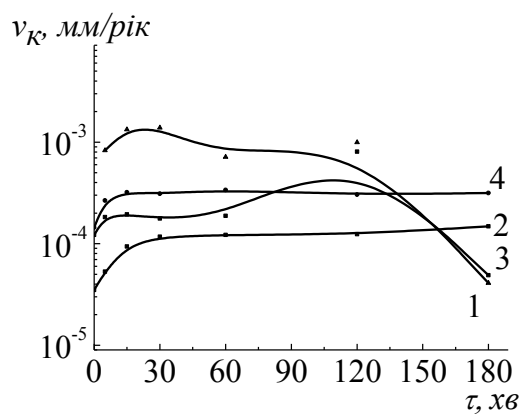


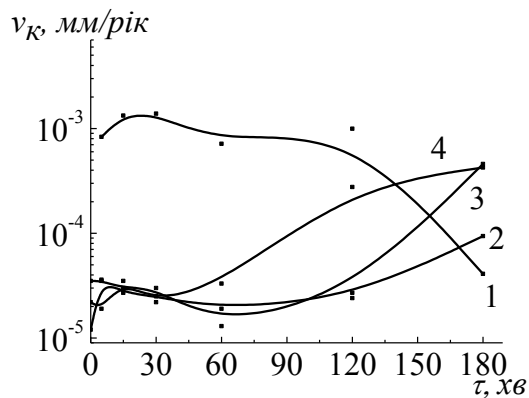
Рис. 5.5. Зовнішній вигляд поверхні давачів (модель № 4), розташованих на охолоджуваній металевій поверхні в щілинах шириною 6 мм (а), 1 мм (б) та 1 мм з охолодженням нижньої та верхньої поверхні (в) за відносної вологості повітря 75 % та різних температур: 1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.



а



б



в

Рис. 5.6. Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі в часі, визначена за допомогою чотирипарного давача (модель № 4), розташованого на охолоджуваній металевій поверхні в щілинах шириною 6 мм (а), 1 мм (б) та 1 мм, з охолодженням нижньої на верхньої поверхні (в) за різних температур повітря і відносній вологості 75 %:

1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.

Таблиця 5.2

Вплив температури на швидкість атмосферної корозії вуглецевої сталі Ст3
 після 3 годин досліджень за відносної вологості 75 %
 (модель № 4, розташована на охолоджуваній металевій поверхні
 в щілинах шириною 6 мм, 1 мм та 1 мм з охолодженням нижньої на верхньої
 поверхні)

Тем- пера- тура, °C	Ширина щілини 6 мм		Ширина щілини 1 мм		Ширина щілини 1 мм, нижня і верхня поверхні якої охолоджувалися	
	Темпе- ратура поверхні давача, °C	Швидкість корозії, мм/рік	Темпе- ратура поверхні давача, °C	Швид- кість корозії, мм/рік	Темпе- ратура поверхні давача, °C	Швид- кість корозії, мм/рік
24	від 20,0 до 20,7	$4,0 \cdot 10^{-5}$	від 20,0 до 20,7	$4,0 \cdot 10^{-5}$	від 20,0 до 20,7	$4,0 \cdot 10^{-5}$
40	від 21,1 до 23,7	$5,64 \cdot 10^{-4}$	від 24,2 до 24,8	$1,48 \cdot 10^{-4}$	від 22,2 до 22,8	$9,4 \cdot 10^{-5}$
50	від 24,2 до 25,2	$2,32 \cdot 10^{-4}$	від 23,1 до 24,1	$4,9 \cdot 10^{-5}$	від 23,0 до 23,8	$4,59 \cdot 10^{-4}$
70	від 24,1 до 27,4	$1,49 \cdot 10^{-3}$	від 24,1 до 27,4	$3,15 \cdot 10^{-4}$	від 23,1 до 23,7	$4,23 \cdot 10^{-4}$

В щілині шириною 1 мм швидкість корозії вуглецевої сталі зросла із підвищенням температури від 24 до 70 °С майже на один порядок – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік до $3,15 \cdot 10^{-4}$ мм/рік. Конденсації вологи на металевій поверхні відмічено не було (рис. 5.6, б).

В щілині шириною 1 мм, нижня та верхня поверхні якої мали нижчу температуру, ніж температура оточуючого повітря, швидкість корозії вуглецевої сталі зросла із підвищенням температури від 24 °С до 70 °С майже на один порядок – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік до $4,23 \cdot 10^{-4}$ мм/рік. Вже за температури 40 °С візуально було видно сконденсовану тонку плівку на поверхні давача (рис. 5.6, в). При підвищенні температури до 70 °С на поверхні давача відбувалась крапельна конденсація вологи. Слід припустити, що крім конденсації вологи на поверхні давача внаслідок градієнта температур між поверхнею давача та повітрям, зволоження поверхні могло підсилюватися краплями при стіканні з верхньої охолоджуваної поверхні.

За результатами проведених досліджень встановлено, що чотирипарний давач (модель № 4) є надійним та чутливим не тільки в умовах утворення фазових, видимих неозброєним оком, шарів вологи на поверхні, але й на початковій стадії конденсації вологи, коли утворюється лише адсорбційна плівка вологи. Співставлення швидкостей корозії за відносної вологості 75 %, отриманих в щілинах різної ширини (6 та 1 мм), показало, що із зменшенням ширини щілини швидкість корозії гальмується та відрізняється на порядок за температури 70 °С (табл. 5.2). Імовірно, що затримування вологи в щілині меншої ширини буде тривалішим внаслідок більш повільного випаровування, що сприятиме перебігу корозійних процесів з часом. Як було встановлено, чутливість давачів підвищується із збільшенням кількості електродних пар та зменшенням їх критичних параметрів (ширини пластин та товщини ізолюючого прошарку) і становить 10^{-5} мм/рік.

5.3. Дослідження чутливості чотирипарних давачів під захисним покритвом

Дослідження чутливості чотирипарних давачів під захисним покритвом проводили за допомогою камери вологи за відносної вологості близько 100 % та температури плюс 40 °C протягом 240 годин.

Мета дослідження полягала у оцінюванні можливості визначення швидкості корозії під захисним неелектропровідним покритвом за допомогою чотирипарного давача та подальшому оцінюванні довговічності захисного покритву.

Зовнішній вигляд давача, на поверхню чутливого елемента якого нанесено епоксидний покритв, у вихідному стані та після витримування в камері вологи наведено на рис. 5.7. Зовнішній вигляд чотирипарного давача у вихідному стані та після витримування в камері вологи і видалення захисного покритву наведено на рис. 5.8.

Результати визначення швидкості корозії вуглецевої сталі за допомогою чотирипарного давача за відносної вологості 100 % та температури 40 °C наведені в табл. 5.3. З даних таблиці витікає, що швидкість корозії під покритвом залежно від його товщини через 24 години становила від $5,5 \cdot 10^{-4}$ до $9,5 \cdot 10^{-4}$ мм/рік, через 240 годин – від $1,38 \cdot 10^{-3}$ до $9,5 \cdot 10^{-3}$ мм/рік, тобто збільшилася на порядок, що підтверджує зміна зовнішнього вигляду покритву (рис. 5.8). Оцінювання корозійної стійкості металу за п'ятибальною шкалою відповідає ступеню дуже стійкий (швидкість корозії від 0,001 до 0,01 мм/рік включно).

Таким чином, чотирипарний давач (модель № 4) виявився чутливим в умовах застосування захисного покритву, що дало можливість запропоновувати спосіб оцінювання корозійного стану металевої конструкції під захисним покритвом, який розширює можливості застосування давача для більш точного оцінювання корозійного стану металоконструкцій об'єктів тривалої експлуатації в умовах захисту від атмосферної корозії [123].



Рис. 5.7. Зовнішній вигляд чотирипарного давача з покритвом:
а – у вихідному стані; б – після витримування в камері вологи.

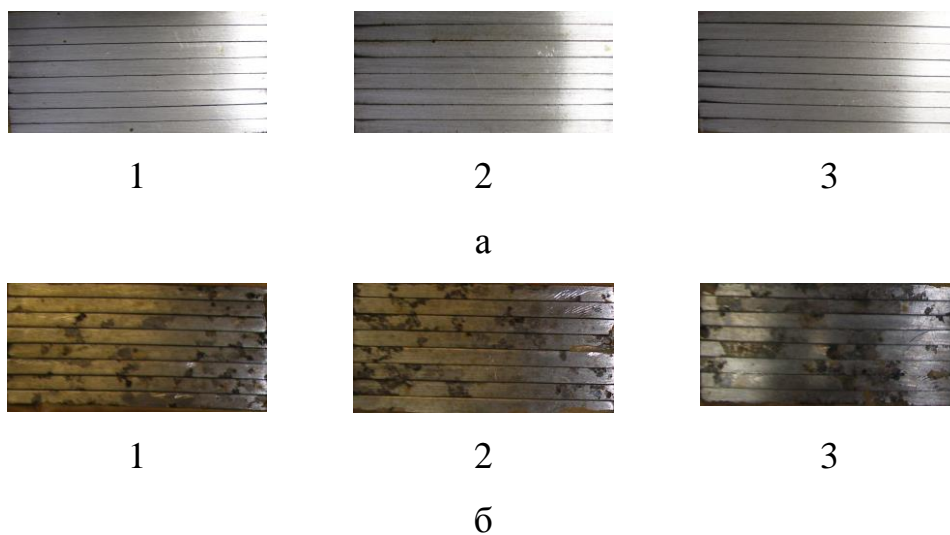


Рис. 5.8. Зовнішній вигляд чотирипарних давачів у вихідному стані (а) та після витримування в камері вологи і видалення захисного покритву (б) за товщини покритву:

1 – 155 мкм;

2 – 166 мкм;

3 – 185 мкм.

Як видно з табл. 5.3, швидкість корозії, визначена за допомогою давача, з часом витримування зростала внаслідок погіршення адгезії покриття до сталі, тобто набухання захисного покриття та потрапляння під нього вологи, з наступним відшаровуванням покриття від чутливого елемента давача.

Таблиця 5.3

Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі Ст3 в часі, визначена за допомогою чотирипарного давача, за відносної вологості 100 % та температури 40 °C

№	Назва показника	Швидкість корозії, мм/рік		
		1	2	3
1	Товщина покриття, мкм	155	166	185
2	Швидкість корозії, мм/рік:			
	- у повітрі	0	0	0
	- через 24 години	$7 \cdot 10^{-4}$	$5,47 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
	- через 72 години	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	- через 120 годин	$2 \cdot 10^{-3}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-3}$
	- через 240 годин	$7,45 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$

Характер корозії на поверхні чутливого елемента вказує на перебіг анодних процесів на ділянках, на яких утворилися продукти корозії, та катодних – на ділянках без видимих продуктів корозії.

Слід припустити, що вищенаведений спосіб можна застосовувати для порівняльних випробувань захисних неелектропровідних покриттів з метою:

- визначення найбільш ефективного;
- вибору оптимальної товщини покриття.

5.4. Дослідження чутливості чотирипарних давачів швидкості корозії у виробничих умовах

Дослідження чутливості визначення корозійних процесів чотирипарних давачів в умовах виробництва проводили на складі хімічних речовин ТОВ «Компанія Баркор» у м. Фастів.

Метою роботи було визначення корозивності атмосферного повітря відносно опорних конструкцій із вуглецевої сталі складського приміщення.

Давачі встановлювали безпосередньо на металевих балках конструкції горизонтально та під кутом в корозійно-небезпечних місцях:

- давач № 1 – на горизонтальній поверхні конструкції без провітрювання;
- давач № 2 – на горизонтальній поверхні конструкції з провітрюванням;
- давач № 3 – під кутом близько 60° на дверній балці.

Під час спостереження протягом 188 діб температура оточуючого повітря змінювалася від 13 до 28 $^{\circ}\text{C}$, відносна вологість повітря – від 26 до 80 %. Швидкість корозії в умовах атмосфери вимірювали за допомогою приладу СКМТ згідно з ТУ У 33.2-30019801-001 [124], похибка вимірювання струму якого в діапазоні від 0 до 0,001 мА становила 10 %.

Зовнішній вигляд давачів під час експонування наведено на рис. 5.9, швидкість корозії давачів в умовах експонування – в табл. 5.4 та рис. 5.10. Температуру давача контролювали електронним термометром, яка практично у всіх випадках була на 1-2 $^{\circ}\text{C}$ нижчою, ніж температура оточуючого середовища, що свідчило про імовірність утворення плівок вологи не тільки адсорбційних, але й фазових нерівномірної товщини. Різниця температур 1-2 $^{\circ}\text{C}$ за температури повітря 25 $^{\circ}\text{C}$ сприяє конденсації вологи на поверхні металу, тобто випадінню роси.

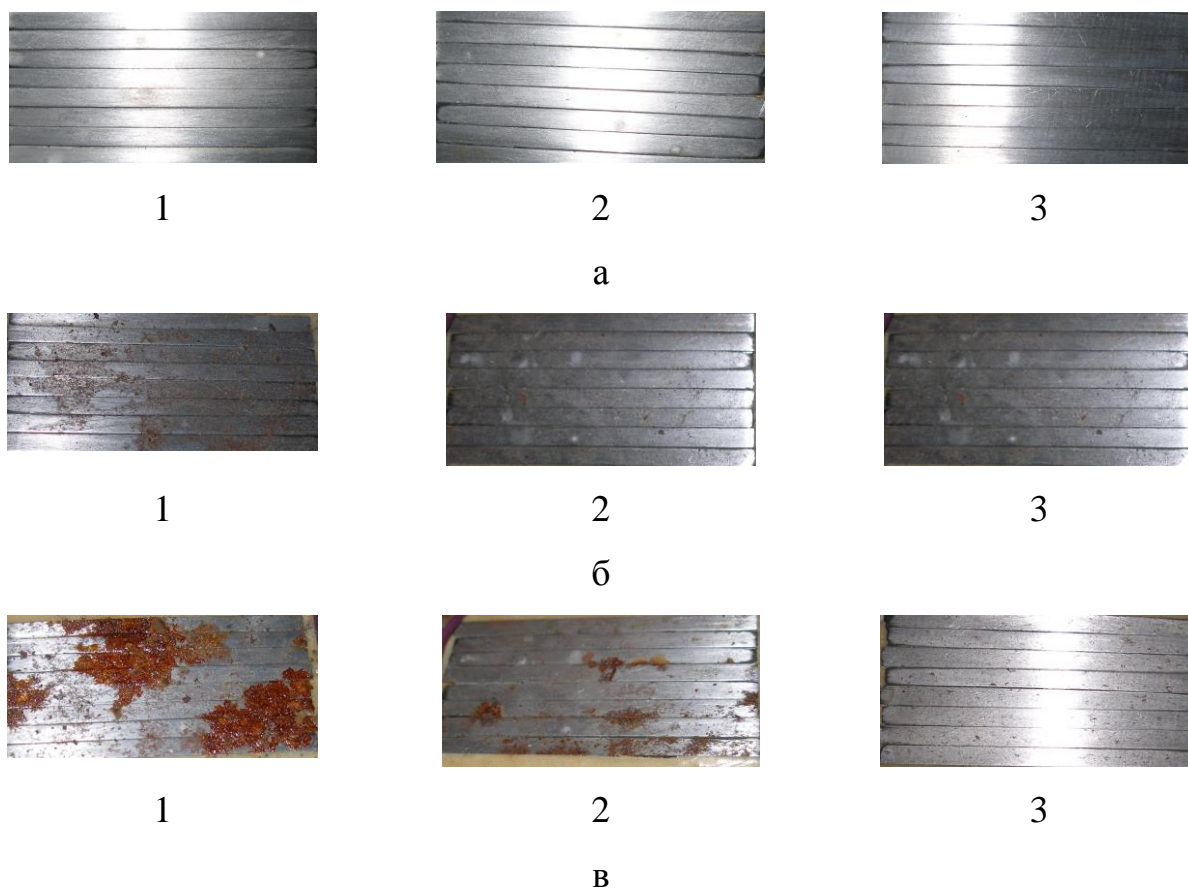


Рис. 5.9. Зовнішній вигляд чотирипарних давачів у вихідному стані (а) та після експонування в умовах виробництва протягом 36 діб (б) і 130 діб (в) при розміщенні давачів:

- 1 – горизонтально без провітрювання;
- 2 – горизонтально з провітрюванням;
- 3 – під кутом 60° .

Таблиця 5.4

Зміна швидкості корозії в часі, визначена за допомогою чотирьохпарних
давачів, в умовах експонування

Час витриму- вання, доба	Умови оточуючого середовища		№ давача	Температура поверхні давача, °C	Швидкість корозії, мм/рік
	Температура, °C	Відносна вологість, %			
0	13,0	-	1	-	$9,8 \cdot 10^{-4}$
			2	-	$9,2 \cdot 10^{-4}$
			3	-	$8,1 \cdot 10^{-4}$
21	24,5	50	1	23,0	$1,02 \cdot 10^{-3}$
			2	23,0	$1,09 \cdot 10^{-3}$
			3	23,0	$1,08 \cdot 10^{-3}$
36	25,7	26	1	-	$1,01 \cdot 10^{-3}$
			2	-	$1,11 \cdot 10^{-3}$
			3	-	$1,27 \cdot 10^{-3}$
76	28,1	59	1	26,8	$1,30 \cdot 10^{-3}$
			2	26,8	$1,15 \cdot 10^{-3}$
			3	26,8	$1,28 \cdot 10^{-3}$
130	25,9	58	1	24,0	$1,05 \cdot 10^{-3}$
			2	24,0	$1,17 \cdot 10^{-3}$
			3	24,0	$1,00 \cdot 10^{-3}$
188	14,7	56	1	13,7	$3,44 \cdot 10^{-3}$
			2	13,7	$0,95 \cdot 10^{-3}$
			3	13,7	$1,15 \cdot 10^{-3}$

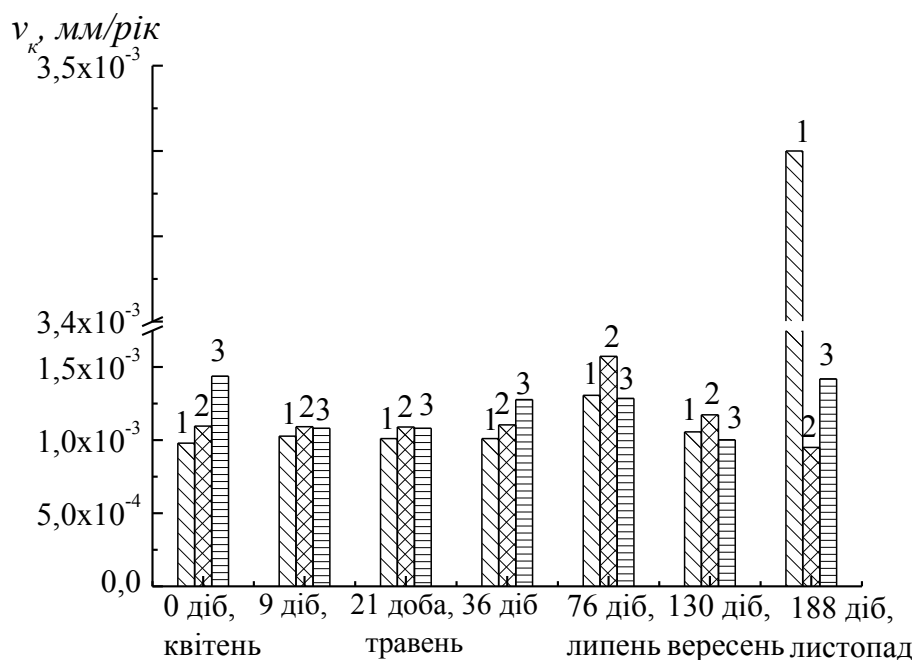


Рисунок 5.10. Зміна корозивності атмосферного повітря в місцях контролю елементів конструкції з вуглецевої сталі складського приміщення ТОВ «Компанія Баркор» впродовж 8 місяців, визначена за допомогою чотирипарних давачів, розміщених:

- 1 – горизонтально без провітрювання;
- 2 – горизонтально з провітрюванням;
- 3 – під кутом 60°.

З часом поверхня чутливого елемента давача нерівномірно покривалася оксидами заліза, що свідчило про утворення анодних ділянок під продуктами корозії, які виникли внаслідок конденсації вологи. Через 130 діб експонування оксидами укрита майже половина робочої поверхні давача № 1, встановленого горизонтально на металевій балці без провітрювання (рис. 5.9, в).

Під впливом атмосферного повітря, що надходило через щілини, спрацьовував ефект провітрювання, тому площа, зайнята оксидами заліза на давачі № 2 становила лише 20 % (рис. 5.9, в). Найменше оксидами уражена поверхня давача, встановленого під кутом 60° . Отримані результати задовільно корелюють з результатами лабораторних досліджень щодо впливу способу розташування зразків на швидкість корозії (розділ 3), тобто швидкість корозії найбільша при розташуванні давача в горизонтальному положенні за відсутності провітрювання, найменша – під кутом.







Отримано, що корозивність середовища відносно вуглецевої сталі, визначена за допомогою давачів, розташованих в корозійно-небезпечних місцях, в умовах відносної вологості повітря 47-80 % за температур 13-28 °С протягом 8 місяців змінилася від $8,1 \cdot 10^{-4}$ до $3,44 \cdot 10^{-3}$ мм/рік. За п'ятибальною шкалою оцінювання корозійної активності середовище є «дуже інертним» щодо вуглецевої сталі (від 0,001 до 0,01 мм/рік). Як видно з табл. 5.4, похибка вимірювань швидкості корозії не перевищує 10 %. Чутливість та впровадження розробленого багатоелектродного (чотирипарного) давача для контролю корозивності середовища на складі хімічних продуктів ТОВ «Компанія Баркор», конструкційні елементи якого виготовлені із вуглецевої сталі, підтверджено актами, наведеними в додатках Б-Г.

Визначення швидкості корозії у виробничих умовах поводити також методом масометрії на зразках, виготовлених із сталі 08кп розміром (50×75) мм.

Зразки у вертикальному положенні розміщували у складському приміщенні. Результати досліджень в умовах експлуатації протягом різного часу витримування наведено в табл. 5.5, з якої видно, що продуктами корозії зайнято від 10 до 50 % поверхні. Продукти корозії, під якими наявні анодні ділянки, утворилися внаслідок стікання сконденсованої вологи.

Таблиця 5.5

Зміна швидкості корозії в часі в умовах експлуатації, визначеної методом масометрії, та зовнішній вигляд зразків

Тривалість витримування, діб	Швидкість корозії, мм/рік	Зовнішній вигляд зразків		
120	від $0,25 \cdot 10^{-3}$ до $0,56 \cdot 10^{-3}$			
180	від $0,65 \cdot 10^{-3}$ до $4,3 \cdot 10^{-3}$			

Показано, що швидкість корозії, визначена методом поляризаційного опору (табл. 5.5), при застосуванні давачів протягом 120 та 180 діб задовільно корелює із значеннями швидкості корозії, отриманими методом масометрії (від $0,25 \cdot 10^{-3}$ до $4,3 \cdot 10^{-3}$ мм/рік).

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 5

1. Досліджено швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі в контрольованій атмосфері та встановлено:

- швидкість корозії вуглецевої на *неохолоджуваній* поверхні при зменшенні вологості оточуючого повітря від 100 до 75 % зменшилася на три порядки, на *охолоджуваній* – на порядок;

- швидкість корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні за 75 % вологості повітря була майже на порядок *вищою* ніж на поверхні, що не охолоджувалася. На охолоджуваній поверхні давачів вже за температури 50 °C відмічено конденсацію води у вигляді крапель, що сприяло зростанню швидкості корозії;

- температура поверхні давача за різних температур оточуючого повітря на неохолодженій поверхні впродовж 3 годин витримування змінювалася на 10-50 °C, на охолодженій – практично не змінювалася.

2. Досліджено швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні в щілинах різної ширини при відносній вологості 75 % за різних температур, отримані за допомогою чотирипарного давача, та встановлено:

- швидкість корозії вуглецевої сталі при відносній вологості 75 % в щілині шириною 6 мм із підвищенням температури зросла майже на два порядки – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік при 24 °C до $1,49 \cdot 10^{-3}$ мм/рік при 70 °C. Конденсація води у вигляді крапель на поверхні давача починалася за температури 50 °C;

- в щілині шириною 1 мм швидкість корозії вуглецевої сталі із підвищенням температури зросла майже на один порядок – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік при 24 °C до $3,15 \cdot 10^{-4}$ мм/рік при 70 °C. Конденсації води на металевій поверхні відмічено не було;

- в щілині шириною 1 мм, нижня та верхня поверхні якої мали нижчу температуру, ніж температура оточуючого повітря, швидкість корозії вуглецевої

сталі зростає із підвищенням температури від 24 °С до 70 °С майже на один порядок – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ мм/рік при 24 °С до $4,23 \cdot 10^{-4}$ мм/рік при 70 °С. Вже за температури 40 °С візуально було видно сконденсовану тонку плівку на поверхні давача. При підвищенні температури до 70 °С на поверхні давача відбувалась крапельна конденсація вологи.

3. На основі експериментальних досліджень роботи чотиріпарних давачів в контрольованих атмосферних умовах за відносної вологості повітря 75 та 100 % та температур від 24 до 70 °С визначені умови перебігу корозійних процесів, а саме: значення швидкості корозії в цих умовах змінюються від мінімального $2,08 \cdot 10^{-5}$ мм/рік до максимального 0,44 мм/рік. Виміряні струми, що відповідають таким швидкостям корозії, знаходяться в границях від 10^{-9} А до 10^{-4} А.

4. Швидкість корозії вуглецевої сталі, визначена за допомогою чотиріпарного давача в лабораторних умовах за відносної вологості 100 % та температури 40 °С, збільшилася на порядок внаслідок погіршення адгезії покриття до сталі: через 24 години становила від $5,5 \cdot 10^{-4}$ до $9,5 \cdot 10^{-4}$ мм/рік, через 240 годин – від $1,38 \cdot 10^{-3}$ до $9,5 \cdot 10^{-3}$ мм/рік, що вказує на чутливість давача під захисним покриттям. Проведені дослідження дозволили запропонувати спосіб оцінювання корозійного стану металевої конструкції під захисним неелектропровідним покриттям, який розширює можливості застосування давача для більш точного оцінювання корозійного стану металоконструкцій об'єктів тривалої експлуатації в умовах захисту від атмосферної корозії.

5. Корозивність середовища відносно вуглецевої сталі, визначена у виробничих умовах за допомогою чотиріпарних давачів, розташованих в корозійно-небезпечних місцях, в умовах відносної вологості повітря 47 – 80 % за температур 13-28 °С протягом 8 місяців змінилася від $8,1 \cdot 10^{-4}$ до $3,44 \cdot 10^{-3}$ мм/рік, що задовільно корелює із значеннями швидкості корозії, отриманими методом масометрії (від $0,65 \cdot 10^{-3}$ до $4,3 \cdot 10^{-3}$ мм/рік через 180 діб). Працездатність давача у виробничих умовах підтверджена актом впровадження.

6. Проведені дослідження дозволили створити наукові основи для розроблення методики визначення швидкості атмосферної корозії металевих

конструкцій на об'єктах тривалої експлуатації за допомогою багатоелектродних давачів, розділу методики «Вимоги до датчиків для вимірювання швидкості атмосферної корозії» (додаток А) та формулювання вимог до вимірювального блоку шляхом уточнення умов перебігу корозійних процесів (товщини шару вологи, струмів корозії).

Основні наукові результати розділу опубліковані в працях автора [109-112, 121, 123].

РОЗДІЛ 6

РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДИКИ МОНІТОРИНГУ ЗАХИСТУ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ ВІД АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ

Наступним етапом роботи було розроблення макету вимірювального блоку для моніторингу ефективності захисту металоконструкцій від атмосферної корозії за допомогою зменшення відносної вологості повітря, регулювання температурного режиму, який, в поєднанні з електрохімічними давачами, є невід'ємною частиною системи моніторингу та дозволяє визначати швидкість корозії металевої конструкції в найбільш небезпечних місцях у реальному часі.

6.1. Розроблення макету вимірювального блоку для моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії при зменшенні відносної вологості повітря, регулюванні температурного режиму

Розроблення макету вимірювального блоку базується на формулюванні технічних вимог до вимірювального блоку.

На основі попередніх досліджень роботи давачів в штучно створених контрольованих атмосферних умовах за відносної вологості повітря 75 % та 100 % за різних температур, в яких утворюються адсорбційні та фазові плівки вологи товщиною від 0,6 до 45 мкм, встановлено, що значення швидкості корозії в цих умовах змінюються від мінімального $2,08 \cdot 10^{-5}$ мм/рік до максимального 0,44 мм/рік. Виміряні струми, що відповідають таким швидкостям корозії знаходяться в границях від 10^{-9} до $4,5 \cdot 10^{-4}$ А.

В результаті експериментальних досліджень визначені потрібні в таких умовах основні конструктивні та технологічні й техніко-експлуатаційні характеристики та показники вимірювального блоку:

- схема передачі сигналу – безпроводна;
- діапазон вимірювання струмів від $1 \cdot 10^{-9}$ до $4,5 \cdot 10^{-4}$ А;

- діапазон вимірювання швидкості атмосферної корозії - від 10^{-5} до 0,5 мм/рік;
- напруга поляризації плюс $0,010 \pm 0,001$ В протягом 15 с;
- умови застосування:
 - температура – від 10 до 50 °С;
 - відносна вологість повітря – від 40 до 90 %;
 - похибка вимірювань не більше 10 %.

Принцип визначення швидкості корозії за допомогою вимірювального блоку наведена на рис. 6.1.

На основі отриманих даних розроблено розділ методики «Вимоги до вимірювального блоку для вимірювання швидкості атмосферної корозії», наведений в додатку А.

Слід зазначити, що вимірювальний блок для моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії [121], а в подальшому і систему моніторингу, потрібно розробляти для конкретного об'єкта тривалої експлуатації, для того щоб максимально урахувати конкретні особливості цього об'єкту, умови його експлуатації тощо.

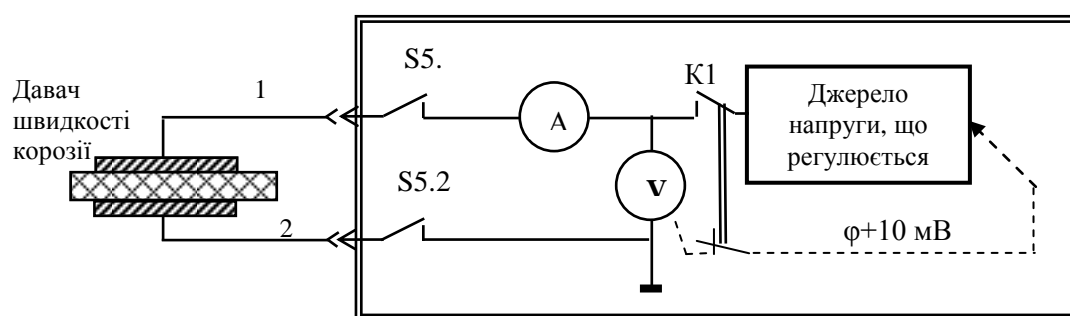


Рис. 6.1. Принцип вимірювання швидкості корозії за допомогою вимірювального блоку.

6.2. Методичний підхід до моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії за різних значень відносної вологості і температури, температури металевої конструкції

Корозійна надійність складних металевих конструкцій і нового технологічного обладнання стала визначати екологічну безпеку біосфери. Тому виникла гостра потреба створення спеціальних систем діагностування і моніторингу, що забезпечує діючий і науково обґрунтований контроль за розвитком корозійних процесів. З позицій термодинаміки корозійний моніторинг є комплексною системою заходів, спрямованих на зниження імовірності корозійного руйнування окремих фрагментів металевих конструкцій, що поєднують систему диференційованого контролю корозії з елементами захисту. Щодо металоконструкцій, в тому числі таких, які експлуатуються в замкнених об'ємах, корозійний моніторинг набуває властивостей активного корозійного моніторингу у вигляді автоматизованої системи зі зворотним зв'язком.

У такий спосіб система активного корозійного моніторингу містить давачі для контролю параметрів корозії та захисту, вимірювальне устаткування, а також систему збору, обробки й передачі інформації. Кількісно частковий вплив активного корозійного моніторингу на захист від корозії об'єкта в цілому визначається розподілом відмов та інтенсивністю різних видів корозійних уражень металевих конструкцій, а якісно – заходами захисту від корозії (захист захисними покриттями, зниженням вологості повітря, інгібіторами тощо).

Моніторинг корозійного стану металоконструкцій тривалої експлуатації в умовах атмосфери та контроль надійності їх захисту від корозії необхідний для того, щоб суттєво скоротити час реагування у непередбачуваних випадках порівняно з традиційними методами контролю (тобто, зразки-свідки, випробування на кліматичних станціях протягом 1-2 років, тощо) [30, 94].

Одним з основних показників, що визначають ресурс обладнання в умовах корозійного впливу середовищ, є швидкість корозії. Оцінка довговічності обладнання в корозійних середовищах фактично зводиться до визначення

швидкості корозії металу, з якого воно виготовлено, та обчислення строку служби шляхом ділення запасу товщини стінки на швидкість корозії [125].

Визначення швидкості корозії вуглецевої сталі в атмосферних умовах базуються на методі поляризаційного опору. За допомогою цих вимірювань можна прямо визначити миттєву швидкість корозії металу в середовищі, що аналізується. Новим в цьому методі є інструмент – багатоелектродні давачі з коповерхневим розташуванням електродів, конструкції яких розроблені та відпрацьовані в межах цієї роботи. За допомогою розроблених давачів можна визначати миттєву швидкість корозії в умовах атмосфери за різних температур та відносної вологості повітря, з урахування температури поверхні металевої конструкції. За результатами, наведеними в розділі 4 та 5, доведено, що розроблені давачі є працездатними та чутливими за таких умов: відносна вологість повітря 75 %, робочий діапазон температур від плюс 24 °C до плюс 70 °C, в умовах конденсації і за відсутності конденсації вологи на металевій поверхні.

Розроблений давач швидкості корозії реагує одразу після зміни умов (в алгоритмі вимірювання швидкості корозії передбачено реагування у випадку небезпечної корозійної ситуації, якщо швидкість корозії перевищує значення 0,001 мм/рік). Треба відзначити, що змінення швидкості корозії до значень менше, ніж 0,001 мм/рік є безпечними навіть при коливанні вологості. Тобто, змінення відносної вологості повітря до значення, коли миттєва швидкість корозії досягне граничного значення 0,001 мм/рік стає небезпечним та виникає потреба уважніше контролювати зміни швидкості корозії, але за умов відсутності сірчистого газу в атмосферному повітрі.

Як відомо, в атмосферних умовах корозія протікає в тонких плівках вологи. Приклад можливої реалізації схеми моніторингу в приміщенні з урахуванням відомостей [126-128], наведений на рис. 6.2. В цій роботі розроблено схему моніторингу захисту від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації в загальному вигляді [121,129], яку наведено на рис. 6.3.

Для проведення моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації спочатку проводять попереднє оцінювання корозійної небезпеки металевої конструкції в умовах експлуатації та оцінювання наявності корозійних чинників на основі аналізу проектної, виконавчої та експлуатаційної документації.

Під час проведення моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації проводять комплекс робіт, які виконують за етапами, відповідно до схеми, що наведена на рис. 6.3.

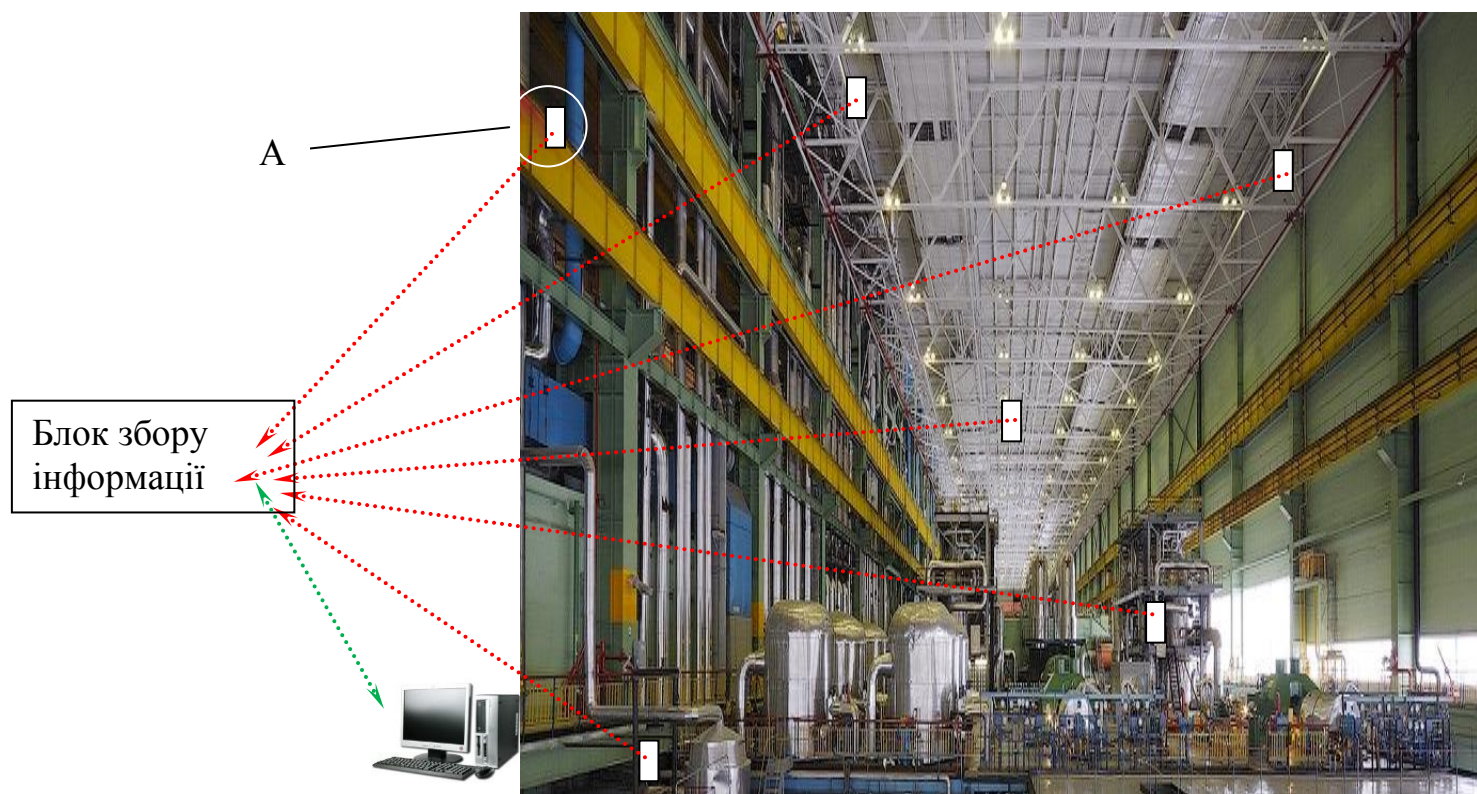
Схема моніторингу захисту від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації містить такі етапи:

- вибір місць контролю за результатами попереднього оцінювання корозійної небезпеки металевої конструкції, визначення кількості давачів для контролю, встановлення давачів у визначених місцях замкнутого об'єму;
- вимірювання швидкості корозії за розробленим алгоритмом;
- оцінка корозивності середовища, ступеню небезпеки щодо сталевих конструкцій.

В процесі моніторингу забезпечують встановлення зворотного зв'язку з експлуатуючою організацією, що дозволяє оперативно коригувати технологію та спосіб захисту металевої конструкції.

Визначення швидкості корозії, оцінювання корозивності середовища та ступеню небезпеки щодо сталевих конструкцій проводять згідно з методикою, наведеною в підрозділі 6.3.

Слід зазначити, що запропонована схема моніторингу захисту від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації описує лише загальний план робіт, та може коригуватися.



A

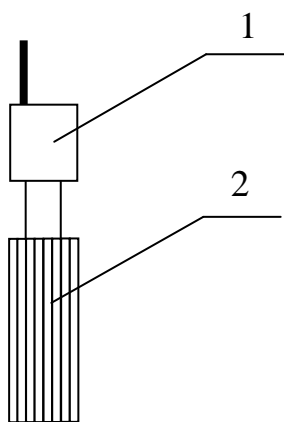


Рис. 6.2. Схема корозійного моніторингу металоконструкцій:

1 – вимірювальний блок;

2 – давач швидкості корозії.

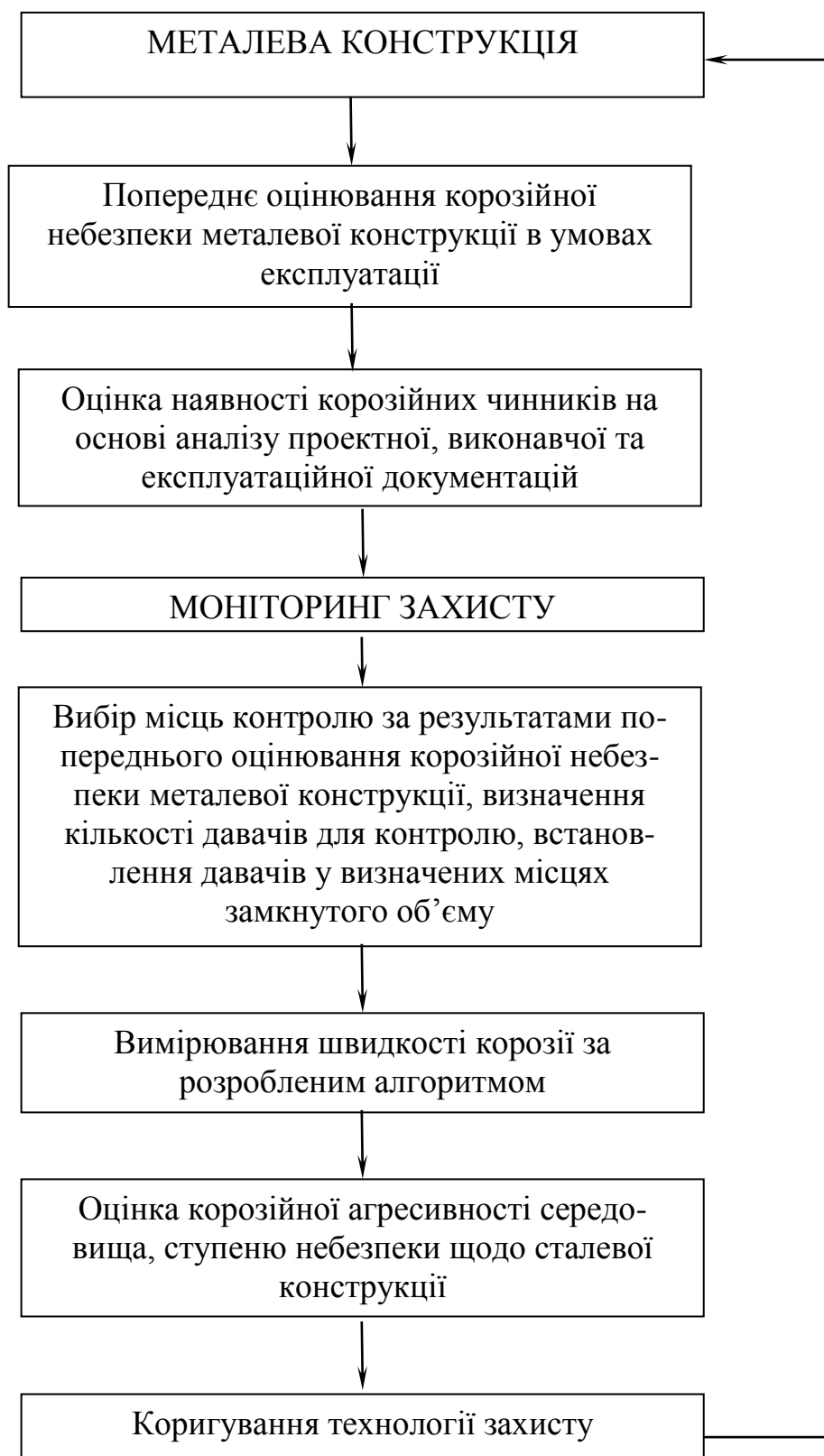


Рис. 6.3. Структурна схема моніторингу захисту від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації.

6.3. Алгоритм вимірювання швидкості атмосферної корозії за допомогою електрохімічних давачів за різних значень відносної вологості та температури

На основі експериментальних досліджень розроблено алгоритм вимірювання швидкості атмосферної корозії за допомогою електрохімічних давачів, в тому числі в замкнутих об'ємах. Алгоритм містить такі послідовні операції.

1) Встановлення давачів швидкості корозії в місцях, які є найбільш корозійно-небезпечними: на горизонтальній поверхні, на якій постійно конденсується волога, в щілинах та в місцях затримування вологи, на ділянках попадання або затримання пилу та періодичної конденсації вологи тощо.

2) Приєднання давачів швидкості корозії до вимірювального блоку, фіксування часу початку роботи.

3) Вимірювання потенціалу першого електроду давача швидкості корозії відносно другого (наприклад $E = -0,0X \text{ В}$).

4) Подання напруги поляризації плюс $0,010 \pm 0,001 \text{ В}$ на перший електрод давача (з урахуванням виміряної різниці потенціалів $E = -0,0X + 0,01 \text{ В}$) протягом 15 с.

Діапазон вимірювання струмів від 10^{-9} А до $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ А}$.

Похибка вимірювання струму – не більше 10 %.

5) Вимірювання струму, що протікає між електродами та обчислення швидкості корозії за формулою (2.7).

Значення константи методу поляризаційного опору B , напруги, що подається між електродами давача E , площі одного з електродів давача S задається в програмі розрахунку швидкості корозії.

6) Передавання виміряного значення струму та обчисленого значення швидкості корозії на блок збору інформації.

7) Подавання напруги поляризації та вимірювання швидкості корозії кожні 0,5 годин.

8) Передавання всіх вимірних значень струму та швидкості корозії на блок збору інформації.

9) Один раз на місяць у визначений час (наприклад, о 10 год : 00 хв) передавання значень струму та швидкості корозії на ПК (сервер контролю корозії) за програмою обміну інформацією з вимірювальним блоком та записом їх в пам'ять ПК (формат запису XX год : XX хв 20XX р., $\Delta I = X,XX$ А, $i_k = X,XX \cdot 10^y$ мм/рік).

10) Передбачити можливість позачергового отримання інформації з блоку збору інформації на ПК за запитом оператора.

11) Передавання всіх значень швидкості корозії, які перевищують 0,001 мм/рік, на ПК за програмою обміну інформацією з вимірювальним блоком та записом їх в пам'ять ПК.

12) Максимальна кількість давачів, з яким працює блок збору інформації, 15 шт.

В алгоритмі вимірювання швидкості корозії передбачена позапланова передача даних на блок накопичення інформації про виникнення небезпечної корозійної ситуації, тобто при перевищенні швидкості корозії 0,001 мм/рік. Таке порогове значення згідно з ГОСТ 9.502 [103] свідчить про те, що середовище є неактивним, а сталь – дуже стійка, навіть при коливанні вологості.

Як приклад, для організації системи моніторинга в замкнутому приміщенні розглянуто 15 давачів. Загальний підхід до точок розташування такий: давачі встановлюють в місцях, віддалених від входу потоку повітря вентиляції (4 кути приміщення та біля входу в приміщення). Розміщення давачів здійснюється по 3 шт в одній точці, для відтворюваності показників швидкості корозії. Місця встановлення давачів та їх кількість може коригуватися під час проектування системи моніторинга.

6.4. Розроблення методики моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії шляхом визначення швидкості корозії в атмосферних умовах

Для моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії, який здійснюється шляхом продування сухого повітря, необхідно мати систему моніторингу, за допомогою якої можна контролювати корозійний стан металоконструкції та корозивність середовища. Це здійснюється шляхом безпосереднього визначення швидкості корозії за методом поляризаційного опору.

Система моніторингу має містити такі прилади та пристрої:

- багатоелектродні електрохімічні давачі швидкості корозії;
- вимірювальний блок (корозиметр);
- блок збору та зберігання інформації (контролер або накопичувач);
- ПК або сервер, де зберігаються дані, отримані під час моніторингу;
- програмне забезпечення;
- інтерфейс.

За даними вимірювання швидкості корозії проводять оцінювання корозивності атмосферного середовища та визначення миттєвої швидкості корозії в найбільш небезпечних місцях металевої споруди.

На основі запропонованого алгоритму (згідно з підрозділом 6.2) вимірювання швидкості атмосферної корозії за допомогою електрохімічних давачів за різних значень відносної вологості та температури розроблено розділ методики «Проведення моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації», який наведено в додатку А.

Розроблено методику «Методика моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації» (додаток А), яка ґрунтується на визначенні миттєвої швидкості корозії металевої конструкції на найбільш корозійно-небезпечних ділянках методом поляризаційного опору за допомогою електрохімічних давачів, як складової системи моніторингу, в умовах захисту від атмосферної корозії.

Методика встановлює загальні вимоги:

- до елементів системи моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації;
- до проведення моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації, в тому числі в замкнених об'ємах.

Дія методики поширюється на об'єкти тривалої експлуатації з підвищеною корозійною небезпекою для моніторингу їх захисту за атмосферних умов:

- температура повітря – від $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ до $(70 \pm 2) ^\circ\text{C}$;
- відносна вологість повітря – від $(75 \pm 2) \%$ до $(98 \pm 2) \%$.

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 6

1. Визначені основні конструктивні, техніко-експлуатаційні характеристики та показники вимірювального блоку для моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії в умовах зменшення відносної вологості повітря, регулювання температурного режиму:

- схема передачі сигналу – безпроводна;
- діапазон вимірювання струмів від $1 \cdot 10^{-9}$ до $4,5 \cdot 10^{-4}$ А;
- діапазон вимірювання швидкості атмосферної корозії – від 10^{-5} до 0,5 мм/рік;
- напруга поляризації плюс $(0,010 \pm 0,001)$ В протягом 15 с;
- умови застосування:
 - температура – від 10 до 50 °С;
 - відносна вологість повітря – від 40 до 90 %;
- похибка вимірювань струму не більше 10 %.

2. На основі експериментальних досліджень та створених наукових основ розроблено методику моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації, яка ґрунтується на визначенні миттєвої швидкості корозії металевої конструкції на найбільш корозійно-небезпечних ділянках за допомогою розроблених електрохімічних давачів, як складової системи моніторингу, методики визначення швидкості корозії за допомогою електрохімічних давачів, вимог для вимірювального блоку, алгоритму та схеми моніторингу в умовах захисту від атмосферної корозії, уявлень про систему моніторингу.

Основні наукові результати розділу опубліковані в працях автора [121, 123, 129].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну задачу – розроблення чутливого електрохімічного коповерхневого чотирипарного давача поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металоконструкцій в замкнутих об'ємах.

1. Розроблено коповерхневий чотирипарний давач поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища, чутливий за вологості повітря від 100 до 75 % та температур від 24 до 70 °С, що дозволяє вимірювати струми в діапазоні від 10^{-9} до $4,5 \cdot 10^{-4}$ А, а швидкість корозії – від $2,08 \cdot 10^{-5}$ до 0,44 мм/рік. Це розширює сферу застосування методу і адаптує його для атмосферних умов. Давач верифіковано в ДП «Укрметртестстандарт», отримано протокол перевірки працездатності.

2. Теоретично обґрунтовано застосування нової конструкції електрохімічного багатоелектродного (чотирипарного) коповерхневого давача для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітря. Монтаж електродних пар на теплопровідній анодованій алюмінієвій основі дозволяє знизити його температурну інерційність при розміщенні в корозійно-небезпечних місцях на металоконструкції. Збільшення кількості паралельних електродних пар до чотирьох забезпечує чутливість давача не тільки в фазових, а й в адсорбційних плівках вологи внаслідок зниження сумарного опору електрохімічної комірки.

3. Показано, що оптимальна кількість електродних пар давача розробленої конструкції має бути чотири. Подальше збільшення кількості електродних пар недоцільно, оскільки сприятиме зменшенню частки поверхні достатньо щільного контакту чутливого елемента з основою та збільшенню похибки вимірювання. Давач з чотирма електродними парами забезпечить визначення швидкості корозії в тонких плівках із похибкою вимірювання не більше 20 %.

4. Анодні нахили Тафеля b_a , визначені для об'єму нейтрального розчину, становлять від 0,050 до 0,054 В, для тонких плівок – від 0,048 до 0,049 В. Це мало

впливає на значення константи метода поляризаційного опору (від 0,021 до 0,023 В) і дозволяє її застосування як для об'єму електроліту, так і для тонкоплівкової корозії.

5. Дослідження особливостей перебігу корозійних процесів в діапазоні температур від 24 до 70 °С при зміні відносної вологості від 100 до 75 % показало, що товщина плівки води зменшується від 45 до 0,6 мкм. Максимальна товщина плівки утворюється за температур близько 50 °С. Конденсація води, що ініціює корозійний процес, в умовах відносної вологості наближеної до критичної (75 %), відбувається за температури повітря 50 °С і вище на відкритих ділянках та в щілинах шириною від 1 до 6 мм, де існує градієнт температур між поверхнею давача та повітрям.

6. Розроблено, опробовано та впроваджено методику моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації, яка ґрунтується на визначенні миттєвої швидкості корозії на найбільш корозійно-небезпечних ділянках методом поляризаційного опору за допомогою давача нової конструкції. На основі визначення особливостей зміни товщини плівки води, встановлено сферу застосування методики: температура – від (23 ± 2) до (70 ± 2) °С, відносна вологість – від (98 ± 2) до (75 ± 2) %. Отримані акти впровадження давачів та відповідної методики.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов. М. : Изд-во Академии наук, 1960. 372 с.
2. Улиг Г. Г., Ревы Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. А. М. Сухотина. Л. : Химия, 1989. Пер. изд., США, 1985. 456 с.
3. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М. : «Металлургия», 1976. 472 с.
4. S. Syed. Atmospheric corrosion of materials. *Emirates Journal for Engineering Research*. 2006. Vol. 11, № 1. P. 1–24. URL: https://www.researchgate.net/publication/228357453_Atmospheric_corrosion_of_materials (дата звернення : 22.08.2017).
5. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник : В 2 т. Т. 1. / Под ред. А. А. Герасименко. М. : Машиностроение, 1987. 688 с.
6. Михайловский Ю. Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. М. : Metallurgy, 1989. 104 с.
7. Андреев И. Н. Введение в коррозиологию : учебное пособие. Казань : Изд-во Казанского государственного технологического университета, 2004. 140 с. : URL: <http://andreevin.narod.ru/st-elchem/corrosion/vvedkor.pdf> (дата звернення : 22.08.2017).
8. Мальцева Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учеб. пособие : / Под ред. д. т. н., профессора Виноградова С. Н.. Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. 211 с.
9. ДСТУ ISO 12944-2:2015 Фарби та лаки. Захист від корозії сталевих конструкцій захисними лакофарбовими системами. Частина 2. Класифікація середовищ (ISO 12944-2:1998) IDT. [Чинний від 2016.01.01]. 8 с.

10. Principles of atmospheric corrosion evaluation / G. Badea et al. *Nonconventional Technologies Review*. 2010. № 2. C. 10–15.
11. Arshadi M. A., Johnson J. B., Wood G. C. The influence of an isobutane-SO₂ pollutant system on the earlier stages of the atmospheric corrosion of metals. *Corrosion Science*. 1983. Vol. 23, № 7. P. 763–776.
12. Skerry B. S., Johnson J. B., Wood G. C. Corrosion in smoke, hydrocarbon and SO₂ polluted atmospheres. I. General behaviour of iron. *Corrosion Science*. 1988. Vol. 28, № 7. P. 669–695.
13. The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride / A. Askey et al. *Corrosion Science*. 1993. Vol. 34, № 2. P. 233–247.
14. Feliu S., Morcillo M., Feliu Jr. S. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters – I. Annual corrosion. *Corrosion Science*. 1993. Vol. 34, № 3. P. 403–414.
15. Statistical appraisal of the atmospheric corrosion of mild steel / S. Bhattacharjee, N. Roy, A.K. Dey, M.K. Banerjee. *Corrosion Science*. 1993. Vol. 34, № 4. P. 573–581.
16. Leng A., Stratmann M. The inhibition of the atmospheric corrosion of iron by vapour-phase-inhibitors. *Corrosion Science*. 1993. Vol. 34, № 10. P. 1657–1683.
17. Kocich Ja., Ševc'í'kova' Ja., Tuleja S. Effect of atmospheric corrosion on the mechanical properties of the weathering steel ATMOFIX 52A. *Corrosion Science*. 1993. Vol.35, № 1 – 4. P. 719–725.
18. Pacheco A. M. G., Ferreira M.G.S. An investigation of the dependence of atmospheric corrosion rate on temperature using printed-circuit iron cells. *Corrosion Science*. 1994. Vol.36, № 5. P. 797–813.
19. Cox A., Lyon S.B. An electrochemical study of the atmospheric corrosion of mild steel – III. The effect of sulphur dioxide . *Corrosion Science*. 1994. Vol. 36, № 7. P. 1193–1199.
20. Arroyave C., Lopez F. A., Morcillo M. The early atmospheric corrosion stages of carbon steel in acidic fogs. *Corrosion Science*. 1995. Vol. 37, № 11. P. 1751–1761.

21. An electrochemical impedance study on atmospheric corrosion of steels in a cyclic wet-dry condition / Nishikata A. et al. *Corrosion Science*. 1995. Vol. 37, № 12. P. 2059–2069.
22. Mendoza A. R., Corvo F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel. *Corrosion Science*. 1999. Vol. 41, № 1. P. 75–86.
23. Artificial neural network modeling of atmospheric corrosion in the MICAT project / Pintos S. et al. *Corrosion Science*. 2000. Vol. 42, № 1. P. 35–52.
24. Zaki A., Allam I. M., Abdul Aleem B. J. Effect of environmental factors on the atmospheric corrosion of mild steel in aggressive sea coastal environment. *Anti-Corros Meth and Mater*. 2000. Vol. 47, №4. P. 215–225.
25. New weathering steel. *Wire and Cable Asia*. 1999. Vol. 8, № 5. 28 p.
26. Михайловский Ю. Н., Попова В. М., Маршаков А. И. Натурные и ускоренные испытания контактных и летучих ингибиторов атмосферной коррозии на различных металлах. *Защита металлов*. 2000. Т. 36, № 5. С. 546–553.
27. Hou W., Liang C. 8-year atmospheric corrosion exposure of steels in China. *Corrosion*. 1999. Vol. 55, № 1. P. 65–73.
28. Almeida E., Morcillo M., Resales B. Atmospheric corrosion of mild steel. Part II. Marine atmospheres. *Mater. and Corros*. 2000. Vol. 51, № 12. P. 865–874.
29. Тидблад Дж., Михайлов А. А., Кучера В. Модель для прогнозирования времени увлажнения по среднегодовым данным об относительной влажности и температуре воздуха. *Защита металлов*. 2000. Т. 36, № 6. С. 584–591.
30. Xiaoyan M. A., Zuyu Q. U., Changrong L. I. Application of Artifcal Nural Network in Prediction Corrosion Value of Metal in Atmosphere. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2001. Vol. 23, № 2. P. 123–126.
31. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л. : Химия, 1967. 710 с.
32. ГОСТ 9.039-74 (СТ СЭВ 991–78, СТ СЭВ 5292–85, СТ СЭВ6444–88). Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы. [Чинний від 01.01.76]. Москва, 1991. 46 с.
33. Коррозия : Справ. изд. / под. ред. Шрайера Л. Л.; пер. с англ. М. : Металлургия, 1982. 632 с.

34. Vernon W. H. J. A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part I. The Corrosion of copper in certain synthetic atmospheres, with particular reference to the influence of sulphur dioxide in air of various relative humidities. *Trans. Faraday Soc.* 1931. Vol. 27. P. 255–277.
35. Vernon W. H. J. A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part II. Iron: the primary oxide film. Part III. The secondary product or rust (influence of sulphur dioxide, carbon dioxide, and suspended particles on the rusting of iron). *Trans. Faraday Soc.* 1935. Vol. 31. P. 1668–1700.
36. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И. В. Семеновой. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.
37. Михайловский Ю. Н. Физико-математическое моделирование коррозии стали в атмосферных условиях. *Защита металлов.* 1977. Т. 13, № 5. С. 615–622.
38. Шлугер М. А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов Е. А. Коррозия и защита металлов. М. : Металлургия, 1981. 216 с.
39. The effect of fly-ash particulates on the atmospheric corrosion of zinc and mild steel / Askey A. et al. *Corrosion Science.* 1993. Vol. 34, № 7. P. 1055–1081.
40. Toluylalanine as an inhibitor of atmospheric corrosion / K. Saurbier et al. *Corrosion Science.* 1992. Vol. 33, № 9. P. 1331–1500.
41. Вигдорович В. И., Ульянов В. Ф. Влияние относительной влажности и температуры на атмосферную коррозию углеродистой стали. *Химия и химическая технология.* 2000. Т. 43, № 5. С. 28–31.
42. Characterization of Rust on Weathering Steel by Gas Adsorption / Ishikawa T., Kumagai M., Yasukawa A., Kandori K. *Corrosion.* 2001. Vol. 57, № 4. P. 346–352.
43. Fractal behavior of galvanic current of dual electrode type of atmospheric corrosion monitor / Saitou M., Oshikawa W., Itomura S., Tsuzikawa S. *The Journal of Chemical Physics.* 1999. Vol. 110, № 24. P. 12122–12124.
44. Justo M. J., Ferreira M. G. S. The corrosion of mild steel in simulated SO₂ containing atmospheres. *Corrosion Science.* 1989. Vol. 29, № 11–12. P. 1353–1369.

45. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М. : Изд-во АН СССР, 1959. 700 с.
46. Cox A., Lyon S.B. An electrochemical study of the atmospheric corrosion of mild steel-I. Experimental method. *Corrosion Science*. 1994. Vol. 36, № 7. P. 1167–1176.
47. Stratmann M., Streckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers. I. Verification of the experimental technique. *Corrosion Science*. 1990. Vol. 30, № 6–7. P. 681–696.
48. Stratmann M., Streckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers. II. Experimental results. *Corrosion Science*. 1990. Vol. 30, № 6–7. P. 697–714.
49. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers. III. The measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers / Stratmann M., Streckel H., Kim K. T., Crockett S. *Corrosion Science*. 1990. Vol. 30, № 6–7. P. 715–734.
50. Corrosion simulation of carbon steels in atmospheric environment / Katayama H. et al. *Corrosion Science*. 2005. Vol. 47, № 10. P. 2599–2606.
51. A literature survey on the development of an accelerated laboratory test method for atmospheric corrosion of precoated steel products / Boelen B., Schmitz B., Defourny J., Blekkenhorst F. *Corrosion Science*. 1993. Vol. 34, № 11. P. 1923–1931.
52. Dražić D. M., Vaščiz V. The correlation between accelerated laboratory corrosion tests and atmospheric corrosion station tests on steels. *Corrosion Science*. 1989. Vol. 29, № 10. P. 1197–1204.
53. Vassie P. R., McKenzie M. Electrode potentials for on-site monitoring of atmospheric corrosion of steel. *Corrosion Science*. 1985. Vol. 25, № 1. P. 1–13.
54. Lloyd B., Manning M. I. The episodic nature of the atmospheric rusting of steel. *Corrosion Science*. 1990. Vol. 30, № 1. P. 77–85.
55. Handbook of Corrosion Engineering / Pierre R. Roberge. 1999. 1128 p.
56. Pourbaix M. The Linear Bilogarithmic Law for Atmospheric Corrosion / Ailor W. H. (ed.). 1982. P. 107–121.

57. Dean S. W. Analyses of Four Years of Exposure Data from the USA Contribution to the ISO CORRAG Program. W. W. Kirk, , and Lawson, H. H. (eds.), Atmospheric Corrosion. STP 1239. Philadelphia: *American Society for Testing and Materials*, 1995.

58. Scully J. R. Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates. *Corrosion*. 2000. Vol. 56, No. 2. P. 199–217.

59. CORROSION MONITORING PRODUCTS MATERIALS EVALUATION SUPPLIES. URL: <https://www.biolab.com.tr/corrosion.pdf> (дата звернення: 19.07.2019).

60. Harris S. J., Hebborn M., Mishon M. Corrosion Sensors to Reduce Aircraft Maintenance. *Enhanced Aircraft Platform Availability Through Advanced Maintenance Concepts and Technologies (RTO-MP-AVT-144)*. 2011. 10 p. URL: <https://www.sto.nato.int/Pages/default.aspx> (дата звернення: 01.07.2019).

61. Quick Ship Corrosion Monitoring Products. URL: <http://www.cosasco.com/quickship-corrosion-monitoring.html> (дата звернення: 22.07.2019).

62. Environmental / Atmospheric Monitoring. URL: <http://www.cosasco.com/atmospheric-monitoring.html>. (дата звернення: 22.08.2017).

63. Product Information. URL: <http://www.cormon.com/products/products.aspx>. (дата звернення: 22.08.2017).

64. An introduction to corrosion monitoring. URL: http://www.protansa.com/sevicios/CORROSION_MONITORING.pdf (дата звернення: 22.07.2019).

65. Real-Time Corrosion Monitoring of Aircraft Structures with Prognostic Applications. / Brown D., Darr D., Morse J., Laskowski B. *Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society*. 2012. 12 p. URL: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2012/phmc_12_018.pdf (дата звернення: 14.07.2019).

66. A Novel Linear Polarization Resistance Corrosion Sensing Methodology for Aircraft Structure. / Brown D.W. et al. *Annual conference of the prognostics and health*

management society. 2014. – 11 p. URL: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_033.pdf (дата звернення: 20.07.2019).

67. Friedersdorf F., Demo J., Averett J. Smart Sensor Network for Aircraft Corrosion Monitoring. *Report*. 2010. 23 p. URL: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a532651.pdf> (дата звернення: 16.07.2019).

68. Friedersdorf F., Demo J., Garrett J. Sensor Suite for Aircraft Corrosion Monitoring. *Materials Performance. Corrosion Innovation of the Awards*. 2017 Award Nomination. 12 p. URL: <https://businessdocbox.com/Metals/82248702-2017-award-nomination.html> (дата звернення: 19.07.2019).

69. CORR INSTRUMENTS. URL: <http://www.corrinstruments.com/ins/corprobes.html> (дата звернення: 19.07.2019).

70. Xiaodong Sun. Online monitoring of corrosion under cathodic protection conditions utilizing coupled multielectrode sensors. *NACE International. Corrosion/2004*. Paper № 04094. 13 p. URL: http://corrinstruments.com/pdf/Cathodic_Protection_04094.pdf (дата звернення: 20.07.2019).

71. Yang L., Sridhar N. Coupled multielectrode array systems and sensors for real-time corrosion monitoring – a review. *NACE International. Corrosion/2006*. Paper № 06681. 46 p. URL: http://www.zinoglobal.com/wp-content/uploads/2016/12/Yang_NACE_2006_06681_Review.pdf (дата звернення: 20.07.2019).

72. Stern M., Geary A. L. Electrochemical Polarization: 1. A theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*. 1957. Vol. 104, № 1. P. 56–63.

73. Stansbury E. E., Buchanan R. A. Fundamentals of Electrochemical Corrosion. ASM International, 2000. 487 p.

74. McCafferty E.. Introduction to Corrosion Science. Springer, 2010. 302 с.

75. Song Ha-Won, Saraswathy Velu. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures – A Review. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2007, №2. P. 1–28.

76. Wagner C., Traud W. Concerning the evaluation of corrosion reactions by superposition of electrochemical partial reactions and concerning the potential formation on mixed electrodes. *Z. Electrochem.* 1938. Vol. 44. P. 391.

77. Application Note CORR-1. Basics of Corrosion Measurements. URL: [EGGcorrosionapplication_note_corr-1.pdf](#). (дата звернення: 22.08.2017).

78. Hinds Gareth. Corrosion Monitoring in the Oil & Gas Industry. 2010. URL: <https://docplayer.net/43954121-Corrosion-monitoring-in-the-oil-gas-industry-dr-gareth-hinds-national-physical-laboratory.html> (дата звернення: 22.07.2019).

79. Фонтана М., Стэйл Р. Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее / Пер.с англ. Под. ред. Синявского В. С. М. : Металлургия, 1980. Т.6. 272 с.

80. Mansfeld F., Kenkel J.V. Electrochemical testing of galvanic corrosion. *Tri-Service Corrosion Conference*. 1974. URL: <http://namis.alionscience.com/conf/tscc/search/pdf/B104117.pdf> (дата звернення: 22.08.2017).

81. Vetter Klaus J. Electrochemical kinetics : theoretical and experimental aspects. New York, Academic Press, 1967. 807 p.

82. Предложения по обеспечению измерения коррозионных показателей сталей, других металлов, сплавов и покрытий в водных средах с помощью универсального коррозиметра «Эксперт-004». URL: <http://www.galvanol.ru/pages/korrozimetr/>

84. Розвиток електрохімічних методів вимірювання швидкості корозії металів наукової школи професора Л.І. Антропова / Герасименко Ю. С. та ін. *Наукові вісті НТТУ «КПІ»*. 2013, № 6. С. 89–102. URL: <http://bulletin.kpi.ua/files/2013-6-13.pdf> (дата звернення : 22.08.2017).

85. Сорокин В. И., Герасименко Ю. С., Эгерт О. И. Зависимость коэффициента пропорциональности между скоростью коррозии и поляризационным сопротивлением от марки углеродистой стали. *Защита металлов*. 1985. 21, № 2. С. 263–265.

86. Герасименко М. А., Сорокин В. И., Герасименко Ю. С. Наклоны тейфелевских прямых для железа в кислых средах и их использование в методе поляризационного сопротивления. *Защита металлов*. 1982. 18, № 5. С. 745–748.

87. Определение наклона анодной поляризационной кривой железа в нейтральных средах методом поляризационного сопротивления / Герасименко Ю. С., Кулешова Н. Ф., Сорокин В. И., Герасименко М. А. *Защита металлов*. 1985. № 3. С. 398–402.

88. Герасименко Ю. С., Васильев Г. С. Двоступінчатий метод визначення швидкості корозії металів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2009. № 6. С. 122–126.

89. Герасименко Р. Ю., Васильев Г. С., Герасименко Ю. С. Підвищення достовірності корозійного моніторингу маловуглецевої сталі у водогінній воді. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2017. № 3. С. 43–48.

90. Поляков С. Г. Исследование кинетики коррозии металлов, защищенных смазочными материалами, методом поляризационного сопротивления : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.14 / Московский институт нефтегазовой промышленности им. И. М. Губкина. Москва. 1978. 187 с.

91. Поляков С. Г. Электрохимический мониторинг в защите от коррозии сварных трубопроводов: Дис. ... док. техн. наук : 05.17.14 / Київський політехнічний інститут. Київ. 1999. 306 с.

92. Применение метода поляризационного сопротивления для исследования атмосферной коррозии / Кузнецов В. А., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С., Котлов Ю. Г. *Защита металлов*. 1976. Т. 12, № 2. С. 234–238.

93. А.с. СССР № 750350. МКИ G 01 N 17/00. Образец для коррозионных испытаний / В. А. Кузнецов, С. Г. Поляков, Ю. Г. Котлов, Л. И. Антропов, Ю. С. Герасименко. № 2678798/25-28 ; заявл. 31.10.1978 ; опубл. 23.07.1980, Бюл. № 27.

94. Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. Київ, Академперіодика, 2007. 323 с.

95. Особливості використання методу поляризаційного опору для вимірювання швидкості ґрунтової корозії металу трубопроводу / С. Поляков та ін. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. Спец. випуск. 2010. № 8. С. 593–598.

96. Застосування методу поляризаційного опору для визначення швидкості корозії вуглецевої сталі у системах охолодження автомобільних компресорних газонаповнювальних станцій / Осадчук С., Ангелова А., Котляр О., Макаренко В. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. Спец. випуск. 2010. № 8. С. 777–781.

97. Консервационная жидкость «Асфол» для защиты металлов от коррозии / Логвиненко П., Бойко В., Рябов С., Синило В. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. Спец. випуск. 2012. № 9. С. 285–291.

98. Особенности кинетики электродных реакций на железе, углеродистой стали и меди под тонкими масляными пленками / Вигдорович В. И., Дубинская Е. В., Осетров А. Ю., Зарапина И. В.. *Вестник ТГУ*. Т. 18. Вып. 5, 2013. С. 2153–2159. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-kinetiki-elektroodnyh-reaktsiy-na-zheleze-uglerodistoy-stali-i-medi-pod-tonkimi-maslyanyimi-plenkami> (дата звернення: 22.07.2019 р.).

99. Марочник сталей и сплавов / Сорокин В. Г. и др. : под общ. ред. Сорокина В. Г. : М. : Машиностроение, 1989. 640 с.

100. ГОСТ 4526-75. Реактивы. Магний оксид. Технические условия. [Дата введения 1975-03-01]. М., 1975. 9 с.

101. ГОСТ 8136-85. Оксид алюминия активный. Технические условия. [Дата введения 1986-07-01]. М., 2004. 15 с.

102. ДСТУ 3895-99 (ГОСТ 9.514-99). Інгібітори корозії металів для водних систем. Електрохімічний метод визначення захисної здатності. Київ, 2000. 43 с.

103. ГОСТ 9.502-82 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. М., 1983. 18 с.

104. ASTM G3-89. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. 9 p.

105. ASTM G 102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. 7 p.
106. Михайловский Ю. Н., Стрекалов П. В., Баландина Т. С. Начальные стадии атмосферной коррозии металлов при отрицательных и положительных температурах влажного воздуха. *Защита металлов*. 1976. Т. 12, № 5. С. 513–518.
107. Шель Н. В., Осетров А. Ю., Зарапина И. В.. Особенности кинетики электродных процессов и коррозии стали в жидкой и газовой фазах с высоким содержанием SO₂. *Вестник ТГУ*. Т. 18. Вып. 5, 2013. С. 2252–2254.
108. Осадчук С. А., Ныркова Л. И., Фатеев Ю. Ф. Особенности катодных и анодных реакций на углеродистой стали в зависимости от глубины погружения в нейтральный раствор. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну : серія «Технічні науки»*. 2019. № 5 (138). С. 87–96. DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.10.
109. Разработка датчика для определения скорости коррозии сварных металлоконструкций в атмосферных условиях / Осадчук С. А. и др. *Автоматическая сварка*. 2011. № 7. С. 50–53.
110. Визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л. І. та ін. О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2011. № 5. С.593–598.
111. Давач для вимірювання швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій : пат. № 62693 Україна : МПК⁸ G 01 N 17/00, G 01 N 23/46. № u2011 01569 ; заявл. 11.02.2011 ; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17.
112. Методичний підхід до визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л. та ін. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2012. Спецвипуск № 9. С. 334–339.
113. Давач для вимірювання швидкості корозії в тонких плівках : пат. № 70510 України : МПК⁸ G 01 N 17/00, G 01 N 23/00. № u2011 15328 ; заявл. 26.12.2011 ; опубл. 11.06.2012, Бюл. № 11.

114. ГОСТ 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М., 1999. 17 с.

115. Кошкин Н. И., Ширкевич М. Г. Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1972. 256 с.

116. Осадчук С., Ныркова Л., Мельничук С. Влияние количества электродных пар на чувствительность электрохимических датчиков скорости атмосферной коррозии. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry : Monograph* / Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Buket O. I., Khomenko V. G.; editor-in-chief Barsukov V. Z. Kyiv : KNUTD, 2016. С. 166–170.

117. Дослідження атмосферної корозії вуглецевої сталі за умов утворення адсорбційних та фазових плівок вологи / Ниркова Л. І. та ін. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2012. № 5. С. 117–123.

118. Королянчук Д. Г., Нефедов В. Г., Овчаренко В. И. О причинах увеличения скорости коррозии под тонкими слоями воды. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2017. № 4 (79). С. 31–37.

119. Бондарь Д. В., Нефедов В. Г. Электропроводность приповерхностного слоя электролита на границе раздела фаз газ–жидкость. Модельные представления. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 4. С. 131–135. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2013_4_31 (дата звернення: 22.07.2019).

120. Осадчук С. О., Ниркова Л. І., Букет О. І. Вплив числа електродних пар на похибку електрохімічного давача поляризаційного опору для вимірювання швидкості атмосферної корозії. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну : серія «Технічні науки»*. 2019. № 6 (140). С. 112–124. DOI: <https://doi.org/10.30857/1813-6796.2019.6.11>.

121. Осадчук С. А., Ныркова Л. И., Рыбаков А. А. Методика мониторинга и прогнозирования защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии / *Фундаментальные и прикладные проблемы науки*. Материалы VIII Международного симпозиума. Москва, 2013. Т. 4. С. 3–11.

122. Новицкий В. С., Писчик Л. М. Коррозионный контроль технологического оборудования. Киев : Вид. Наукова думка, 2001. 172 с.

123. Спосіб оцінювання корозійного стану металевої конструкції під захисним покривом : пат. № 84374 України : МПК⁸ G 01 N 17/00, G 01 N 17/04. № и 2012 14946 ; заявл. 26.12.2012 ; опубл. 25.10.2013, Бюл. № 20.

124. ТУ У 33.2-30019801-001:2006. Система корозійного моніторингу трубопроводів СКМТ. Технічні умови (ЮИАЦ.411251.001 ТУ). Київ, 2006. 43 с.

125. Маннапов Р. Г. Методы оценки надежности оборудования, подвергающегося коррозии. Обзорная информация. *Технология химического и нефтяного машиностроения и новые материалы. Серия ХМ-9*. М. : ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1990. 49 с.

126. Rohrbach Cosasco Systems (RCS). URL:

<http://www.cosasco.com/microcor-3905-corrosion/erosion-data-logger-p-11841-1-en.html> (дата звернення: 22.07.2019).

127. ООО «Колтек – Интернейшнл». URL:

<http://www.koltech.ru/chemic/monitoring.php>, (дата звернення 22.08.2017).

128. Приборы контроля и мониторинга коррозии, датчики обнаружения коррозии, как обнаружить и определить коррозию металла. URL: <http://www.bronopol.ru/y7/y730/detail.php?ID=2978>, (дата звернення 22.08.2017).

129. Осадчук С., Ниркова Л., Рibaков А. Методичні аспекти моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії в замкнутих об'ємах. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. Спец. випуск. 2014. № 10. С. 500–504.

Додаток А

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ім. Є.О. ПАТОНА
(ІЕЗ ім. Є.О. ПАТОНА)**

03150, м. Київ-150, вул. Боженка, 11, тел. 200 47 79; факс (044) 528 04 86

ЗАТВЕРДЖЕНО

Заст. керівника програми
«РЕСУРС»,

Заст. директора
ІЕЗ ім. Є.О. Патона,
академік НАН України

Л.М. Лобанов

2012 р.



**МЕТОДИКА
МОНІТОРИНГУ ЗАХИСТУ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ
ВІД АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ НА ОБ'ЄКТАХ ТРИВАЛОЇ
ЕКСПЛУАТАЦІЇ**

(Перша редакція)

Керівник відділу № 28,
К. Т. Н.

Керівник розроблення,
ст. наук. співр., К. Х. Н.

А.О. Рибakov

Л.І. Ниркова

Київ
2012

ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО:

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона

РОЗРОБНИКИ:

Л. Ниркова, канд. хім. наук (керівник розробки); С. Осадчук; А. Рибakov, канд. техн. наук; І. Шпільський

2 ВНЕСЕНО:

3 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ:

4 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

Зміст

	С.
1 Сфера застосування.....	4
2 Нормативні посилання.....	4
3 Терміни та визначення понять.....	5
4 Загальні положення.....	6
5 Технічні вимоги до електрохімічних давачів для вимірювання швидкості атмосферної корозії.....	7
5.1 Класифікація давачів, основні параметри і розміри.....	7
5.2 Вимоги до давачів.....	9
5.3 Вимоги до сировини, матеріалів	10
5.4 Комплектність.....	10
5.5 Маркування.....	10
5.6 Пакування	10
5.7 Строк служби.....	11
5.8 Строк зберігання.....	11
5.9 Правила транспортування і зберігання	11
6 Вимоги до вимірювального блоку для вимірювання швидкості атмосферної корозії.....	11
6.1 Склад системи і вимоги до конструктивного устрою.....	11
6.2 Показники призначення і економного використання сировини, матеріалів, палива і енергії.....	12
6.3 Вимоги до надійності.....	13
6.4 Вимоги до технологічності і метрологічного забезпечення розробки, виробництва і експлуатації.....	14
6.5 Вимоги до рівня уніфікації і стандартизації.....	14
6.6 Вимоги безпеки та вимоги охорони довкілля.....	14
6.7 Естетичні і ергономічні вимоги.....	14
6.8 Умови експлуатації, вимоги до експлуатації і ремонту.....	14
6.9 Вимоги до маркування, пакування, транспортування і зберігання.....	15
6.10 Економічні показники.....	15
6.11 Гарантії виробника.....	15
7 Проведення моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації.....	16
7.1 Загальні положення.....	16
7.2 Вимірювання швидкості корозії.....	18
7.3 Обробка результатів вимірювання швидкості корозії та оцінка корозійного стану металевої споруди.....	19
8 Вимоги безпеки.....	22

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Ця методика встановлює загальні вимоги до елементів системи моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації.

1.2 Ця методика встановлює загальні вимоги до проведення моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації, в тому числі в замкнених об'єктах.

1.3 Дія методики поширюється на об'єкти тривалої експлуатації з підвищеною корозійною небезпекою для моніторингу їх захисту за атмосферних умов:

- температура повітря – від плюс (23 ± 2) °C до плюс (70 ± 2) °C;
- відносна вологість повітря – від (75 ± 2) % до (98 ± 2) %.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цій методиці є посилання на такі нормативні документи:

НПАОП 0.00-4.12-05 Типове положення про порядок проведення навчання і перевірки знань з питань охорони праці

ДСТУ 3830-98 Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять

ДСТУ 7239:2011 Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація

ГОСТ 8273-75 Бумага оберточная. Технические условия (Папір обгортковий. Технічні умови)

ГОСТ 9142-90 Ящики из гофрированного картона. Общие технические условия (Ящики з гофрованого картону. Загальні технічні умови)

ГОСТ 10354-82 Пленка полиэтиленовая. Технические условия (Плівка поліетиленова. Технічні умови)

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов (Маркування вантажів)

ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды (Машины, прилади та інші технічні вироби. Виконання для різних кліматичних районів. Категорії, умови експлуатування, зберігання і транспортування в частині впливу кліматичних чинників зовнішнього середовища)

ГОСТ 23170-78 Упаковка для изделий машиностроения. Общие требования (Пакування для виробів машинобудування. Загальні вимоги)

ГОСТ 23216-78 Изделия электротехнические. Хранение, транспортирование, временная противокоррозионная защита, упаковка. Общие требования и методы испытаний (Вироби електротехнічні. Зберігання, транспортування, тимчасовий протикорозійний захист, упаковка. Загальні вимоги та методи випробувань)

ГОСТ 24634-81 Ящики деревянные для продукции, поставляемой для экспорта. Общие технические условия (Ящики дерев'яні для продукції, що постачається для експорту)

3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ

3.1 адсорбційна плівка води

Тонкі шари води, які невидимі оком, що утворюються на поверхні, за відносної вологості повітря вище критичної (понад 70 %)

3.2 бал корозійний

Одиниця шкали корозійної тривкості (ДСТУ 3830, п.10.9)

3.3 блок збору інформації

Пристрій для збору та зберігання інформації від вимірювальних блоків (вторинних перетворювачів) з можливістю наступного передавання на персональний комп'ютер

3.4 відносна вологість повітря

Відношення густини водяної пари, що міститься у повітрі, до густини насиченої пари за даної температури, виражене у відсотках

3.5 вимірювальний блок

Конструктивно відокремлений вторинний перетворювач, до якого надходять сигнали вимірювальної інформації з датчика

Примітка. Вимірювальний блок може бути віднесений на значну відстань від датчика, що надає сигнали, та блоку збору інформації, що одержує його сигнали

3.6 датчик

Конструктивно відокремлений первинний вимірювальний перетворювач, від якого надходять сигнали вимірювальної інформації.

Примітка. Датчик може бути віднесений на значну відстань від засобу вимірювання, що одержує його сигнали

3.6.1 електрохімічний датчик

Первинний перетворювач призначений для вимірювання швидкості корозії за допомогою електрохімічних методів

3.6.2 коповерхневий датчик

Первинний перетворювач з коповерхневим розташуванням електродів, призначений для вимірювання миттєвої швидкості корозії в умовах утворення тонких плівок електроліту

3.7 моніторинг

Система тривалого регулярного спостереження за об'єктами чи явищами з метою прогнозування та запобігання критичних ситуацій

3.8 програма моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації

Документ, що встановлює об'єкт тривалої експлуатації і мету обстеження або контролю корозійного стану металевої конструкції, види, послідовність і обсяг вимірювання, порядок, умови, ділянки, строки й організаційну

забезпеченість проведення обстеження, звітність, а також відповідальність за забезпечення й проведення обстеження

3.9 система корозійного моніторингу

Система обладнання, до складу якої входять давач швидкості корозії (первинний перетворювач), вимірювальний блок (вторинний перетворювач), блок збору інформації, програмне забезпечення, з'єднувальні кабелі, комплект експлуатаційних документів

3.10 фазова плівка вологи

Тонкі шари вологи, які видимі оком, що утворюються на поверхні, за відносної вологості повітря, близької до 100 %

3.11 швидкість корозії

Корозійні втрати з одиниці поверхні металу за одиницю часу (ДСТУ 3830, п.4.8)

4 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

4.1 Моніторинг захисту металоконструкцій від атмосферної корозії проводять з метою підвищення корозійної безпеки об'єктів тривалої експлуатації.

4.2 Завданнями моніторингу захисту від атмосферної корозії є:

- попередження зародження та обмеження розвитку корозійних руйнувань під час проектування, будівництва, ремонту та тривалої (понад 50 років) експлуатації металевих конструкцій;

- комплексне формування банка даних корозійного стану металоконструкцій, під впливом атмосферної корозії, що дозволить оцінити імовірність та ступінь небезпеки корозії металевих конструкцій, а також прогнозувати динаміку розвитку корозійних процесів у масштабі реального часу.

4.3 Об'єктами, що підлягають моніторингу захисту від атмосферної корозії, є об'єкти тривалої експлуатації, в тому числі такі, що знаходяться в замкнутих об'ємах:

- металоконструкції високої та підвищеної екологічної небезпеки;
- ділянки металоконструкцій в зонах корозійних відмов;
- металоконструкції (ділянки металоконструкції) високої та підвищеної корозійної небезпеки, виявлені за даними обстеження, методами, що дозволяють визначити вид та глибину локальних корозійних пошкоджень;
- незахищені або недостатньо захищені ділянки металевої конструкції;
- зони змінного змочування.

4.4 Контролювання захисту металоконструкцій від атмосферної корозії проводять спеціалізовані організації, які мають ліцензію на виконання таких робіт за домовленістю з експлуатуючою організацією.

4.5 Для контролювання захисту металоконструкцій від атмосферної корозії застосовують систему моніторингу від атмосферної корозії. Система активного корозійного моніторингу містить давачі контролювання захисту від атмосферної корозії, вимірювальне обладнання, систему збирання, оброблення та передавання інформації.

4.6 Основним діагностичним елементом системи моніторингу є давач швидкості атмосферної корозії, який дозволяє оцінювати динаміку процесів корозії металоконструкції за результатами визначення швидкості атмосферної корозії металевої конструкції.

4.7 Основним параметром, що контролюється під час моніторингу захисту від атмосферної корозії металоконструкцій є швидкість атмосферної корозії.

4.8 Вимоги до електрохімічних давачів швидкості атмосферної корозії наведені в розділі 5.

4.9 Вимоги до вимірювального блоку та блоку збору інформації наведені в розділі 6.

4.10 Проведення моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації наведені в розділі 7.

4.11 Фахівці, що беруть участь в обстеженні металевої конструкції, повинні пройти навчання, перевірку знань та стажування з методів проведення робіт, з порядку оформлення результатів обстеження, з правил техніки безпеки під час робіт на об'єктах тривалої експлуатації і мати відповідне посвідчення.

4.12 При проведенні моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії складають Програму робіт по визначенню стану захисного покриття та корозійного стану поверхні металевої конструкції і проводять роботи згідно з Програмою та чинними нормативними документами, які діють на об'єкті тривалої експлуатації.

4.13 Експлуатаційна організація вживає необхідних організаційних та технічних заходів щодо дотримання правил техніки безпеки під час виконання моніторингу (обстежень).

4.14 Після закінчення обстеження фахівці складають відповідні акти технічного діагностування, в яких зафіксовані результати обстеження на металоконструкції. Акти технічного діагностування складають на кожен ділянку металоконструкції і підписують представники групи, що проводили обстеження, й організації, що експлуатує металоконструкцію.

4.15 На підставі аналізу корозійного стану поверхні металоконструкції, стану захисного покриття згідно з даними обстеження, отриманими та нанесеними на план (схему) металоконструкції, розробляють рекомендації щодо:

- оптимізації режимів існуючих засобів захисту;
- ремонту захисного покриття чи реконструкції системи захисту;
- ремонту металевої конструкції.

5 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ ДО ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ДАВАЧІВ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ШВИДКОСТІ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ

5.1 Класифікація давачів, основні параметри і розміри

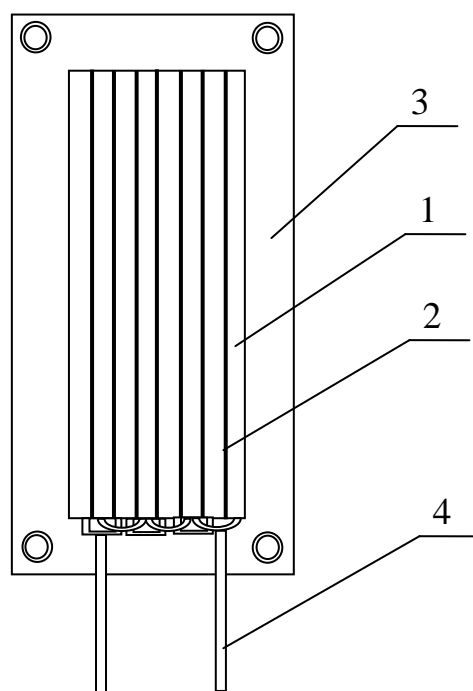
5.1.1 За конструктивними параметрами коповерхневі давачі поділяють на види:

- двоелектродні (однопарні);
- багатеелектродні (чотирипарні).

За призначенням давачі поділяють на види:

- для визначення швидкості корозії у фазових плівках вологи (однопарні, чотирипарні);
- для визначення швидкості корозії у адсорбційних плівках вологи (чотирипарні).

5.1.2 Загальний вигляд коповерхневого багатоелектродного давача (чотирипарного давача) наведено на рисунку 1. Основні параметри та розміри давачів наведені в таблиці 1.



1 – чутливий елемент давача; 2 – діелектричний прошарок; 3 – підложка (основа) з анодованого алюмінію; 4 – струмовідводи

Рисунок 1 – Багатоелектродний давач для вимірювання швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій

Таблиця 1 – Основні параметри та розміри багатоелектродного (чотирипарного) давача

№	Основні параметри та розміри	Значення
1	Довжина, мм, не більше	75
2	Ширина, мм, не більше	45
3	Висота, мм, не більше	4
4	Кількість електродів, шт, не більше	8
5	Кількість електродних пар, шт, не більше	4
6	Маса давача без кабеля, кг, не більше	$0,04 \pm 0,002$
7	Довжина з'єднувального кабеля для типового виконання, м	$1,0 + 0,1$

5.1.3 Розміри чутливого елементу повинні бути не більше ніж 50 мм × 25 мм × 2 мм. Чутливий елемент виготовляють із восьми електродів. За потреби кількість електродів може бути збільшена.

5.1.4 Розміри одного електроду чутливого елементу повинні бути не більше ніж 50 мм × 3 мм × 2 мм. Електроди чутливого елементу перед склеюванням попередньо повинні бути окисдовані (воронені).

5.1.5 Розміри підложки з теплопровідного матеріалу повинні бути не більше ніж 75 мм × 45 мм × 2 мм. Шорсткість підложки R_z повинна бути від 20 до 40. Підложка перед склеюванням попередньо повинна бути окисдована.

5.1.6 Товщина електроізолюючого прошарку між електродами не більше (120 ± 10) мкм.

5.2 Вимоги до давачів

5.2.1 Вимоги до давачів для вимірювання швидкості атмосферної корозії наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Вимоги до багатеелектродного давача для вимірювання швидкості атмосферної корозії

Ч.ч.	Назва показника	Значення
1	Діапазон вимірювання, мм/рік	від 10^{-5} до 0,5
2	Поляризаційний опір, Ом	від 10^2 до 10^7
3	Робочий діапазон: - температури, °C - відносної вологості, %	від 20 до 70 від 75 до 100
4	Строк служби, роки	не встановлюють
5	Строк зберігання, роки	3
6	Похибка вимірювань, %, не більше	20

5.2.2 Електроди давача поляризують попарно.

5.3 Вимоги до сировини, матеріалів

5.3.1 Зовнішній вигляд давачів, матеріали конструктивних елементів давачів повинні відповідати конструкторській документації для виконання коповерхневих багатеелектродних давачів і контрольним зразкам, відібраним та затвердженим у встановленому порядку.

5.3.2 Матеріал одиничних електродів – сталь того самого класу, що і для сталевих споруд, або аналогічна.

5.3.3 Матеріал підложки – анодований алюміній.

5.3.4 Матеріал для склеювання електродів та приклеювання чутливого елементу до підложки – клей на основі епоксидної смоли типу ЕД-20.

5.3.3 Довжина кабелю повинна бути $(1,0 + 0,1)$ м. За домовленістю з Замовником довжина кабелю може мати інше значення.

5.3.4 Робоче положення – довільне.

5.4 Комплектність

5.4.1 В комплект постачання повинні входити:

- давачі швидкості корозії;
- етикетка на кожний виріб маркована згідно з 4.5 цієї методики;
- упаковка згідно з 5.6 цієї методики;
- інструкція з експлуатування.

5.4.2 Інструкція з експлуатування надається при одиничних поставках на кожний виріб. Під час поставок партіями – 1 примірник на партію або згідно з договором про поставку.

5.5 Маркування

5.5.1 Маркування має містити:

- назву продукції;
- назву країни виробника;
- назву підприємства виробника;
- позначення типу виконання давача;
- заводський номер;
- рік виготовлення.

5.5.2 Надписи, нанесені на етикетку, з позначенням типу давача, заводського номера та номінального розміру давача повинні бути чіткими, розбірливими та такими, що не стираються протягом всього терміну експлуатування.

5.5.3 Маркування повинно бути стійким до дії кліматичних чинників згідно з вимогами таблиці 2 пункт 4.

5.6 Пакування

5.6.1 Пакування давачів має відповідати вимогам ГОСТ 23216.

5.6.2 Давачі повинні постачатися в груповій упаковці, в одному з наступних варіантів:

- 1) в упаковці типу ТФ-2 / ВУ-ІІБ-8;
- 2) в ящиках з гофрованого картону згідно з ГОСТ 9142 в поєднанні з типом внутрішньої упаковки ВУ-ІІБ-8.

За погодженням зі споживачем допускається постачання давачів в іншій упаковці (або без пакування) в поєднанні з типом внутрішньої упаковки ВУ-ІІБ-8.

5.6.3 Маркування транспортної тари згідно з ГОСТ 14192 с нанесенням маніпуляційного знака № 3 «Зберігати від вологи» (тільки для упаковки згідно з варіантом 2).

5.6.4 Експлуатаційна документація має міститися в пакет з поліетиленової плівки згідно з ГОСТ 10354 и розміщена всередині транспортної упаковки.

За наявності декількох вантажних місць, на місце з документацією повинна бути нанесена пояснюючий надпис. Варіанти відправлення експлуатаційної документації замовнику – згідно з ГОСТ 23216 (розділ 3).

5.6.5 Вимоги до пакування, технічної та супровідної документації давачів, призначених для експортування.

5.6.5.1 Упаковка давачів, призначених для експортування, повинна відповідати вимогам ГОСТ 23170 (розділ 4), ГОСТ 24634.

5.6.5.2 Вимоги до маркування вантажів, що постачають на експорт, згідно з ГОСТ 14192.

5.6.5.3 За погодженням зі споживачем, давачі, що постачають на експорт, можуть постачатися в упаковці, як для внутрішніх поставок.

5.7 Строк служби

Строк служби не встановлюють, тому що давач є приладом, який вимірює задані параметри за показниками руйнування своїх чутливих елементів (одиничних індикаторів).

5.8 Строк зберігання

Допустимий строк зберігання давачів в упаковці та консервації до уведення в експлуатацію, без переконсервації, має бути не більше 3 років.

5.9 Правила транспортування і зберігання

5.9.1 Прийнятті ВТК виготовлювача давачі допускається транспортувати будь-якими видами транспорту при забезпеченні заходів, наведених нижче та при виконанні правил перевезення вантажів, діючих на кожному виді транспорту.

5.9.2 Умови зберігання 2, умови транспортування згідно з ГОСТ 23216:

Л – для давачів, упакованих згідно з варіантом 2.

С – для давачів, упакованих згідно з варіантом 1.

6 ВИМОГИ ДО ВИМІРЮВАЛЬНОГО БЛОКУ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ШВИДКОСТІ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ

6.1 Склад системи і вимоги до конструктивного устрою

6.1.1 До складу системи корозійного моніторингу металоконструкцій (СКММ) повинні входити:

- давач швидкості корозії – 16 шт;
- вимірювальний блок (ВБ) – 16 шт;

- блок збору інформації СКММ-БЗІ (далі – БЗІ) – 1 шт.;
- програмне забезпечення – 1 шт.;
- з'єднувальні кабелі – 1 комп.;
- комплект експлуатаційних документів – 1 комп.

6.1.2 Конструкція давача швидкості корозії повинна забезпечувати можливість його закріплення на металевих конструкціях у місцях підвищеної корозійної небезпеки.

6.1.3 Вимірювальний блок повинен розташовуватися на відстані не більше 1 м від місця встановлення давача швидкості корозії. З'єднання первинного перетворювача з вимірювальним блоком здійснюється за допомогою ізольованих проводів.

6.1.4 Вимірювальний блок повинен мати корпус з пластмаси, який захищає його від проникнення вологи і механічних ушкоджень.

6.1.5 Конструкція вимірювального блоку повинна забезпечувати можливість його закріплення на металевих конструкціях у місцях підвищеної корозійної небезпеки на відстані від давача швидкості корозії не більше 1 м.

6.1.6 Маса вимірювального блоку з вбудованим джерелом електроживлення повинна бути не більше 2,0 кг. Розміри вимірювального блоку повинні бути не більше ніж 270 мм × 130 мм × 130 мм. Остаточні вимоги до маси і розмірів вимірювального блоку уточнюються у процесі розроблення і узгоджуються з Замовником на стадії проведення попередніх випробувань.

6.1.7 Блок збору інформації повинен розташовуватися на відстані не більше ніж 30 м від будь якого вимірювального блоку.

6.1.8 Блок збору інформації повинен розташовуватись у місцях, в яких забезпечено безперешкодний доступ до нього.

6.1.9 Маса і розміри блоку збору інформації повинні бути мінімальними.

6.1.10 Вимоги до конструктивного виконання інших пристроїв, що входять до складу системи, за потреби розроблюються додатково.

6.2 Показники призначення і економного використання сировини, матеріалів, палива і енергії

6.2.1 Вимірювальний блок повинен забезпечувати виконання таких функцій:

- вимірювання електричного струму і швидкості корозії та зберігання результатів вимірювань;
- передачу інформації у повному обсязі або частково до блоку збору інформації.

6.2.2 Діапазон вимірювання електричного струму у давачах швидкості корозії повинен бути від 10^{-9} А до $4,5 \times 10^{-4}$ А.

6.2.3 Границя допустимого значення основної відносної похибки при вимірюванні електричного струму повинна бути не більше ніж 10 %.

6.2.4 Вимірювальний блок повинен обчислювати швидкість корозії за формулою:

$$v_k = \frac{2 \cdot B \cdot \Delta I}{S \cdot E}, \quad (1)$$

де v_k - швидкість корозії, мм/рік,

B - константа методу поляризаційного опору, що дорівнює 332 (мм·Ом·м²)/рік;

E - напруга, що подається між електродами давача швидкості корозії та дорівнює 0,01В;

ΔI - електричний струм, що перебігає між електродами давача, А, при поляризації напругою 0,01 В;

S - площа одного з електродів давача швидкості корозії, що дорівнює 6 см².

6.2.5 Значення константи методу поляризаційного опору B , напруги, що подається між електродами давача швидкості корозії E , площі одного з електродів давача швидкості корозії S задається в програмі розрахунку швидкості корозії.

6.2.6 Вимірювання електричного струму і обчислення швидкості корозії повинні проводитися кожні 0,5 год з моменту включення давача. Остаточне значення часового інтервалу між вимірюваннями встановлюється на стадії випробувань дослідних зразків.

6.2.7 Вимірювальний блок повинен передавати інформацію до блоку збору інформації один раз на добу. Інформація, що передається до блоку збору інформації, містить:

- номер вимірювального блоку та, відповідно, давача швидкості корозії;
- час проведення вимірювань;
- значення електричного струму;
- значення швидкості корозії.

6.2.8 Джерело електроживлення повинно забезпечити безперервну роботу давача швидкості корозії протягом 180 діб без підживлення і заміни.

6.3 Вимоги до надійності

6.3.1 Наробіток до відмови вимірювального блоку T_{O1} повинний бути не менше ніж 2000 год. Наробіток до відмови давача швидкості корозії T_{O3} не нормується.

6.3.2 Середній строк служби $T_{Сл}$ системи повинен бути не менше ніж 5 років.

6.3.3 Середній час відновлення $T_{В}$ системи повинен бути не більше ніж 10 год.

Примітка. Кількісні значення показників надійності системи і її елементів можуть уточнюватися за результатами обробки статистичних даних, які отримані в процесі випробувань на надійність і дослідної експлуатації.

6.4 Вимоги до технологічності і метрологічного забезпечення розробки, виробництва і експлуатації

6.4.1 Вимірювальний блок повинен бути зручним в експлуатації, тобто, органи калібрування і регулювання повинні бути зведені до мінімуму.

6.4.2 Метрологічне забезпечення системи повинно проводитися засобами вимірювання, що випускаються серійно.

6.4.3 У системі повинен бути забезпечений захист від несанкціонованого копіювання програмного забезпечення.

6.5 Вимоги до рівня уніфікації і стандартизації

При розробленні системи повинні бути максимально використані радіоелементи, що забезпечують мінімальне споживання електричного струму.

6.6 Вимоги безпеки та вимоги охорони довкілля

Вимоги до системи щодо безпеки і по забезпеченню охорони довкілля не пред'являються.

6.7 Естетичні і ергономічні вимоги

Конструкція елементів системи повинна забезпечити зручність їх обслуговування.

6.8 Умови експлуатації, вимоги до експлуатації і ремонту

6.8.1 Система повинна забезпечувати можливість експлуатації при таких умовах:

- температура навколишнього повітря від плюс 5 °С до плюс 40 °С;
- відносна вологість повітря 90 % за температури плюс 30 °С;
- атмосферний тиск від 540 мм рт. ст. до 800 мм рт. ст.

6.8.2 Елементи системи повинні зберігати свої характеристики:

– після перебування у неробочому стані за відносної вологості повітря 98 % за температури плюс 35 °С;

– після перебування у неробочому стані за температур плюс 50 °С і мінус 30 °С;

– після дії вібрації частотою 25 Гц, прискоренням 20 м/с², протягом 10 хв і після дії вібрації на частотах 10; 15; 20 Гц при прискоренні 20 м/с² протягом 10 хв.;

– після транспортування на автомобілі з швидкістю від 20 км/год до 40 км/год по буличим и ґрунтовим дорогам на відстань не менше ніж 200 км.

6.8.3 Час встановлення робочого режиму при переході із сплячого до робочого режиму повинно бути не більше ніж 10 с.

6.9 Вимоги до маркування, пакування, транспортування і зберігання

6.9.1 На корпусі елементів системи повинна бути укріплена табличка підприємства – виробника, що містить товарний знак підприємства - виробника, шифр елементу системи, порядковий номер за системою нумерації підприємства – виробника, рік випуску.

6.9.2 На органах керування або біля них повинні бути нанесені надписи або позначення, що вказують на призначення цих органів.

6.9.3 Елементи системи повинні бути загорнуті в обгортковий папір згідно з ГОСТ 8273 або в поліетиленову плівку и укладені до тарного ящика.

6.9.4 До кожного тарного ящика повинно бути укладено пакувальний лист, підписаний представником ВТК.

6.9.5 Маркування тарного ящика повинно бути проведено згідно з ГОСТ 14192 і містити необхідні основні і додаткові надписи.

6.9.6 Виріб до введення в експлуатацію повинен зберігатися в упаковці підприємства-виробника у приміщеннях, що опалюються, і задовольняти умовам зберігання 1 згідно з ГОСТ 15150.

6.10 Економічні показники

6.10.1 Запровадження системи дозволить:

- забезпечити виконання комплексу робіт по моніторингу і прогнозуванню захисту металевих конструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації;
- підвищити достовірність вимірювань;
- визначити місця проведення першочергових ремонтно-відновлювальних робіт.

6.10.2 Економічний ефект, що очікується від впровадження системи, не визначається.

6.11 Гарантії виробника

Виробник гарантує відповідність виробу вимогам НД при дотриманні умов експлуатації, зберігання та транспортування.

Гарантійний строк експлуатації виробу – 18 місяців з моменту введення його в експлуатацію.

Гарантійний строк зберігання виробу – 12 місяців з моменту його виготовлення.

7 ПРОВЕДЕННЯ МОНІТОРИНГУ ЗАХИСТУ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ ВІД АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ НА ОБ'ЄКТАХ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

7.1 Загальні положення

7.1.1 Для проведення моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації складають програму робіт в установленому порядку.

Спочатку проводять попереднє оцінювання корозійної небезпеки металевої конструкції в умовах експлуатації та оцінювання наявності корозійних чинників на основі аналізу проектної, виконавчої та експлуатаційної документації.

Під час проведення моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації проводять комплекс робіт, які виконують за етапами, відповідно до схеми, що наведена на рисунку 2.

7.1.2 Схема моніторингу захисту від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації містить такі етапи:

- вибір місць контролю за результатами попереднього оцінювання корозійної небезпеки металевої конструкції, визначення кількості давачів для контролю, встановлення давачів в визначених місцях замкнутого об'єму;
- вимірювання швидкості корозії за розробленим алгоритмом;
- оцінка корозійної агресивності середовища, ступеню небезпеки щодо сталевих конструкцій.

7.1.3 Забезпечують оперативне коригування технології та способу захисту металевої конструкції.

7.1.4 Вимірювання швидкості корозії проводять згідно з методикою наведеною в 7.2.

7.1.5 Оцінку корозійної агресивності середовища та ступеню небезпеки щодо сталевих конструкцій проводять згідно з методикою наведеною в 7.3.

7.1.6 Коригування захисту проводять згідно з проектом захисту або рекомендаціями, наданими відповідними організаціями, що мають ліцензію щодо виконання таких робіт.

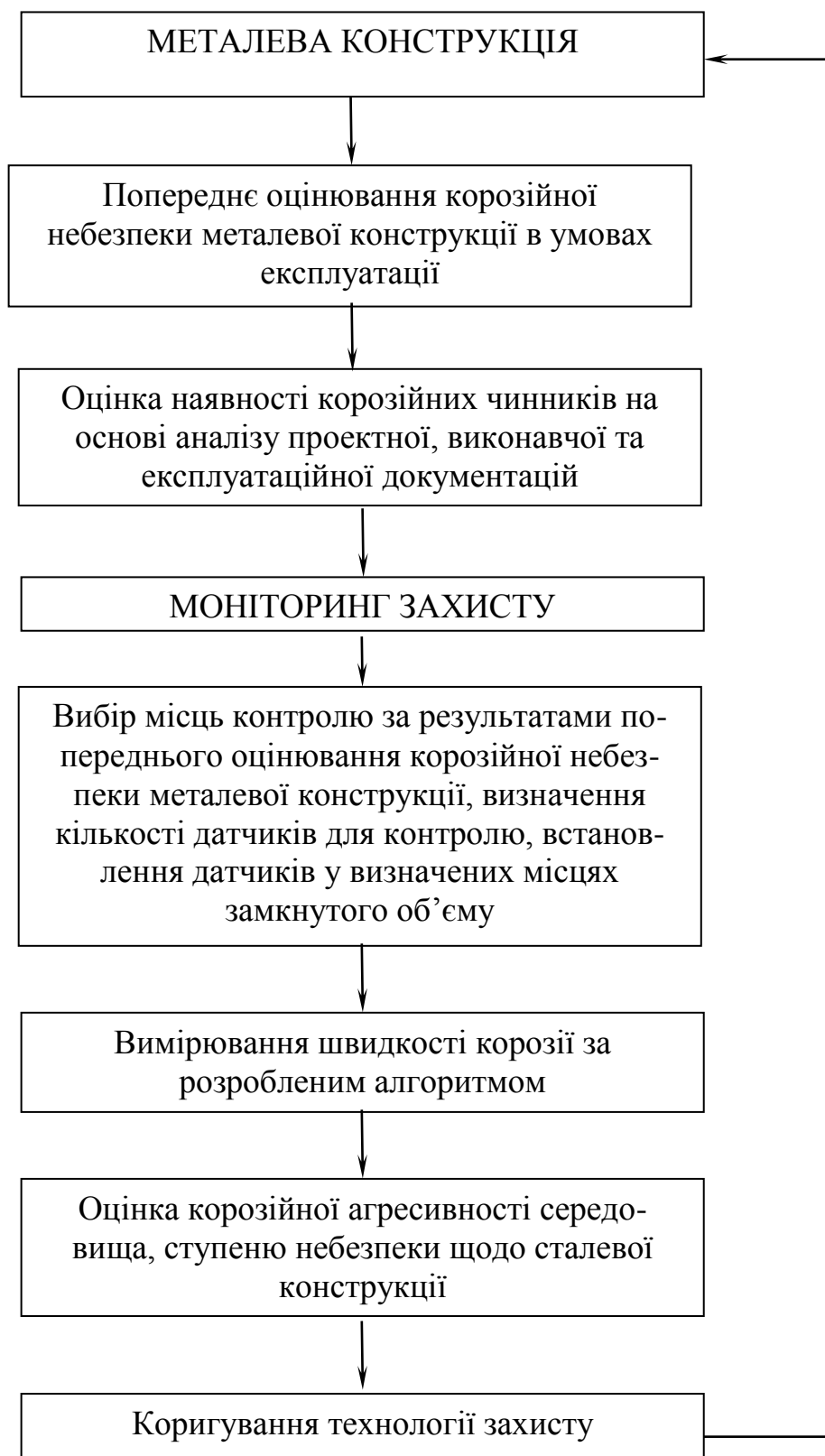


Рисунок 2 – Структурна схема моніторингу захисту від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації

7.2 Вимірювання швидкості корозії

7.2.1 Сутність методу

Вимірювання швидкості атмосферної корозії сталевих конструкцій здійснюють за методом поляризаційного опору за допомогою багатоелектродних електрохімічних датчиків. За даними вимірювання швидкості корозії проводять оцінювання корозійної активності середовища та визначення миттєвої швидкості корозії металевих споруди.

7.2.2 Апаратура і допоміжні пристрої

Вимірювальний блок для вимірювання швидкості атмосферної корозії з діапазоном вимірювання струму поляризації від 10^{-9} А до $4,5 \times 10^{-4}$ А. Похибка вимірювання струму в піддіапазоні від 0 до 10^{-4} А не більше 10 %.

Датчики для вимірювання швидкості атмосферної корозії – 3 шт з діапазоном вимірювання швидкості корозії від 10^{-5} мм/рік до 0,5 мм/рік.

З'єднувальні проводи довжиною не більше 1 м.

7.2.3 Підготування до вимірювання

7.2.3.1 Датчики вивільняють від пакування.

7.2.3.2 Для визначення швидкості корозії металевих споруди датчики у кількості 15 шт встановлюють у замкнутому приміщенні в місцях, які є найбільш корозійно-небезпечними: на горизонтальній поверхні, де постійно конденсується волога, в щілинах та в місцях затримування вологи, в місцях попадання або затримання пилу, в місцях періодичної конденсації вологи тощо або в місцях що викликають сумніви.

7.2.3.3 Датчики кріплять до металевих конструкцій за допомогою болтів, щільно притискаючи підложку до конструкції.

7.2.3.4 Для визначення корозійної активності атмосферного середовища у замкнутих об'ємах дозволяється датчики встановлювати без зв'язку з металевими спорудами.

7.2.3.4 У разі провідної системи контролю контакти від датчиків приєднують до відповідного входу вимірювального блоку.

7.2.3.5 Перед початком вимірювання знімають захисну стрічку з чутливого елемента датчика.

7.2.3 Періодичність вимірювання

Вимірювання швидкості корозії проводять кожні 0,5 год шляхом почергового опитування встановлених датчиків.

7.2.4 Проведення вимірювання

7.2.4.1 Приєднують давач до вимірювального блоку, записують час початку роботи. Формат запису: *ДД:ММ:РР* (день:місяць;рік); *ГГ:ХХ* (години:хвилини).

7.2.4.2 Проводять вимірювання електричного струму і обчислення швидкості корозії. Формат запису: $\Delta I = X, XX \cdot E(-Y) \text{ А}$, $i_k = X, XX \cdot E(Y) \text{ мм/рік}$. (X – мантиса, Y – порядок значень).

Передають всі виміряні значення струму та швидкості корозії на блок збору інформації.

7.2.4.3 Один раз на місяць у визначений час передають значення струму та швидкості корозії на ПК за програмою обміну інформацією з блоком збору інформації та записують їх в пам'ять ПК. Передають всі значення швидкості корозії, які перевищують 0,001 мм/рік, на ПК за програмою обміну інформацією з блоком збору інформації та записують їх в пам'ять ПК.

Примітки.

1 Потрібно передбачити можливість позачергового отримання інформації з блоку збору інформації на ПК за запитом оператора.

2 Якщо давач вийшов з ладу, його потрібно замінити на новий.

3 Алгоритм розрахунку швидкості корозії включено в програмне забезпечення вимірювального блоку.

7.3 Обробка результатів вимірювання швидкості корозії та оцінка корозійного стану металевої споруди

7.3.1 Визначення корозійної активності середовища

7.3.1.1 Оцінку корозійної активності атмосферного середовища проводять в місцях, що викликають сумніви. За величину корозійної активності середовища приймають швидкість атмосферної корозії металу споруди (давача) \bar{i}_k . Середнє значення \bar{i}_k обчислюють за рівнянням (1). Це значення швидкості корозії застосовують як показник корозійної активності атмосферного середовища в точці, що контролюється.

7.3.1.2 Класифікацію атмосферного середовища за ступенями корозійної активності проводять згідно з таблицею 3 за допомогою п'ятибальної шкали корозійної активності середовища, яка ґрунтується на застосуванні десятибальної шкали корозійної стійкості металів (ГОСТ 9.502).

Таблиця 3 - П'ятибальна шкала корозійної активності атмосферного середовища

Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал	Ступінь корозійної активності середовища
Менше 0,001	1	Абсолютно інертне
Від 0,001 до 0,01 включно	2	Дуже інертне
Від 0,01 до 0,1 включно	3	Інертне
Від 0,1 до 1,0 включно	4	Помірно активне
Більше 1,0	5	Активне

7.3.2 Висновок про корозійний стан металевої споруди

7.3.2.1 Висновок про корозійний стан металевої споруди здійснюють на основі узагальненого критерію, яким є швидкість корозії металу споруди. При цьому застосовують п'ятибальну шкалу корозійної стійкості металу згідно з таблицею 4.

Таблиця 4 - П'ятибальна шкала корозійної стійкості металів

Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал	Ступінь корозійної стійкості металу
Менше 0,001	1	Абсолютно стійкий
Від 0,001 до 0,01 включно	2	Дуже стійкий
Від 0,01 до 0,1 включно	3	Стійкий
Від 0,1 до 1,0 включно	4	Мало стійкий
Більше 1,0	5	Не стійкий

7.3.2.2 За потреби результати вимірювання швидкості корозії оформлюють актом за формою 1.

Назва організації

АКТ
вимірювання швидкості корозії

Назва металевої споруди _____
Ділянка споруди (координати) _____
Товщина стінки споруди в місті встановлення давача, мм _____
Конструкція захисного покриття (за наявності) _____
Дата початку експлуатації споруди _____
Назва та заводський номер давача швидкості корозії _____
Дата встановлення давача _____
Тип вимірювального блоку (приладу) вимірювання _____
Дата вимірювання _____
Швидкість корозії (середовища та/або металевої споруди), мм/рік _____
Дата фіксації руйнування давача _____

ПІБ, посада осіб,
що проводили вимірювання

особистий підпис

розшифровка підпису

8 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ

8.1 Всі працюючі на об'єкті тривалої експлуатації мають бути ознайомлені з правилами техніки безпеки й мати письмовий дозвіл експлуатуючої організації на проведення робіт.

8.2 Працівники сторонніх організацій, що виконують роботи згідно з договором з експлуатуючою організацією, повинні крім того мати Дозвіл експлуатуючої організації на проведення моніторингу об'єктів тривалої експлуатації.

8.3 Під час виконання службових обов'язків працівник повинен мати з собою посвідчення про перевірку знань.

8.4 Під час проведення робіт потрібно враховувати, що жінки не допускаються до перенесення вантажів вагою понад 20 кг, а чоловіки – вагою понад 50 кг на відстань більше як 50 м. Для переміщення вантажів на великі відстані повинне застосовуватися спеціальне пристосування.

8.5 При виконанні робіт з обстеження працюючий персонал повинен бути забезпечений спецодягом та засобами індивідуального захисту відповідно до вимог ДСТУ 7239. Забороняється робота на об'єктах тривалої експлуатації без індивідуальних засобів захисту (каска, спецодяг, спецвзуття тощо).

8.6 Персонал повинен знати і вміти користуватися засобами індивідуального захисту, а також надавати долікарську допомогу потерпілому.

8.7 Забороняється проводити будь-які електрометричні вимірювання на об'єкті під час грози.

8.8 Забороняється виконувати роботи в туман, грозу і під час зливи.

8.9 До виконання робіт з проведення моніторингу захисту металоконструкцій на об'єктах тривалої експлуатації допускаються особи що досягли 18 років, які пройшли спеціальне навчання та інструктаж згідно з НПАОП 0.00-4.12, мають посвідчення на право виконання такого виду робіт і не мають медичних протипоказань до роботи за професією.

Робітники, що знаходяться на об'єкті, мають бути захищені від можливого падіння зверху предметів.

Додаток Б

36-2/1061

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України
Департамент технічного регулювання

ДП "Всеукраїнський державний науково-виробничий центр стандартизації, метрології,
сертифікації та захисту справ споживачів"
(ДП "Укрметртестстандарт")

Науково-виробничий інститут метрологічного забезпечення вимірювань складу,
властивостей та кількості речовин і матеріалів ДП "Укрметртестстандарт"
(Метхіменерготест)

03680, м. Київ, вул. Метрологічна, 4; тел./факс (044) 526-55-69

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник директора НВІ-2
ДП "Укрметртестстандарт"

В.І. Карташев



ПРОТОКОЛ

№ 36-2/1061

від 31.10.2012 р.

**Дослідження технічних характеристик первинного перетворювача для
вимірювання швидкості атмосферної корозії в контрольованих умовах**

в рамках наукового проекту 3.4 «РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДИКИ
МОНІТОРИНГУ ЗАХИСТУ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ ВІД АТМОСФЕРНОЇ
КОРОЗІЇ НА ОБ'ЄКТАХ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ»
програми „ Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та
машин (РЕСУРС)»

Начальник НДС відділу № 36
ДП «Укрметртестстандарт»

О.О. Мельников

Старший науковий співробітник
ІЕЗ ім. Є.О. Патона,
к.х.н.

Л.І. Ниркова

36-2/1061

1. Характеристика і позначення зразка продукції, послуги, техн. процесу (назва із зазначенням НД на продукцію, зразок).

Лабораторні зразки багатоелектродних датчиків для вимірювання швидкості корозії в тонких плівках в атмосферних умовах, призначені для роботи на об'єктах тривалої експлуатації у кількості 3 шт.

2. Замовник випробувань та його адреса.

ІЕЗ ім. Є.О.Патона НАН України

03680, МСП, м. Київ -150, вул. Боженка, 11

1. Місце проведення дослідження.

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона, м. Київ-150, вул. Боженка, 11.

2. При проведенні дослідження застосовувались такі робочі еталони, допоміжне обладнання та матеріали:

- прилад для вимірювання швидкості корозії УИСК – 101, зав. № 04;
- робочий еталон 3-го розряду – термогігрометр TESTO 635, абсолютна похибка при вимірюванні відносної вологості - $\pm 2 \%$, температури - $\pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- термометр скляний ртутний, зав. № TGL 25925, з діапазоном вимірювання від 0 до $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- термогігрометр Testo 608-H1, абсолютна похибка при вимірюванні температури - $\pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, при вимірюванні відносної вологості - $\pm 3 \%$;
- барометр анероїд М67, ТУ 25.04-1792-72;
- ексикатори;
- насичений водний розчин солі NaCl;
- вода дистильована, ГОСТ 6709-72.

Засоби вимірювальної техніки, які застосовувались при проведенні досліджень бути повірені в установленому порядку.

36-2/1061

3 Вимоги безпеки.

3.1 При проведенні дослідження необхідно дотримуватися ДНАОП 0.00-1.21-98 “Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів”, а також вказівок щодо техніки безпеки, наведених в експлуатаційній документації на прилади та засоби дослідження.

3.2 До дослідження допускаються фахівці, які вивчили інструкцію з техніки безпеки на робочому місці, принципи дії приладів та пройшли інструктаж з охорони праці в установленому порядку.

4 Умови дослідження.

4.1 При проведенні дослідження дотримувалися такі умови:

- температура оточуючого повітря – $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- відносна вологість повітря – до 80 %;
- атмосферний тиск – від 84 до 107 кПа;
- напруга живлення в мережі змінного струму – від 198 до 242 В і частотою (50 ± 1) Гц;
- уміст агресивних і токсичних компонентів у повітрі – у межах санітарних норм.

Відмов приладів під час випробувань не було.

5 Експериментальні дослідження вимірювання швидкості атмосферної корозії.

При проведенні експериментальних досліджень виконувались наступні операції:

5.1 Встановлення датчиків швидкості корозії у кількості 3 шт. на горизонтальну поверхню в ексікатор з контрольованими атмосферними умовами.

5.2 Приєднання датчиків швидкості корозії до приладу УИСК-101, фіксування часу початку роботи.

5.3 Вимірювання потенціалу першого електроду датчика швидкості корозії відносно другого.

36-2/1061

5.4 Подання напруги поляризації плюс $0,010 \pm 0,001$ В між електродами датчика протягом 15 с. Діапазон вимірювання струмів від 10^{-9} А до $4,5 \times 10^{-4}$ А.

5.5 Вимірювання струму, що протікає між електродами.

6 Обробка результатів вимірювання.

Обчислення швидкості корозії кожного датчика виконувалось за формулою за формулою:

$$i_k = \frac{2 \cdot B \cdot \Delta I}{S \cdot E}, \quad (1)$$

де i_k - швидкість корозії, мм/рік,

B - константа методу поляризаційного опору, що дорівнює 332 (мм·Ом·м²)/рік;

E - напруга, що подається між електродами датчика та дорівнює 0,01В;

ΔI - струм, що перебігає між електродами датчика, А, при поляризації напругою 0,01 В;

S - площа одного з електродів датчика, що дорівнює 6 см².

7 Результати проведених досліджень датчиків.

Результати вимірювання швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі в контрольованих умовах методом поляризаційного опору за допомогою багатоелектродного датчика, а саме восьмиелектродного датчика, за температур повітря від 24 ± 2 °С до 70 ± 2 °С та відносній вологості 98 ± 2 % та 75 ± 2 % наведені в табл. 1 та 2 відповідно, свідчать про достовірність вимірювань струмів корозії в діапазоні від 10^{-9} А до $4,5 \times 10^{-4}$ А з наступним обчисленням миттєвої швидкості корозії.

8 Висновки

Розроблені багатоелектродні датчики, призначені для визначення миттєвої швидкості корозії в тонких плівках в умовах атмосфери, в тому числі замкнутих об'ємах є працездатними в умовах температур повітря від 24 ± 2 °С до 70 ± 2 °С та відносній вологості від 98 ± 2 % до 75 ± 2 %.

36-2/1061

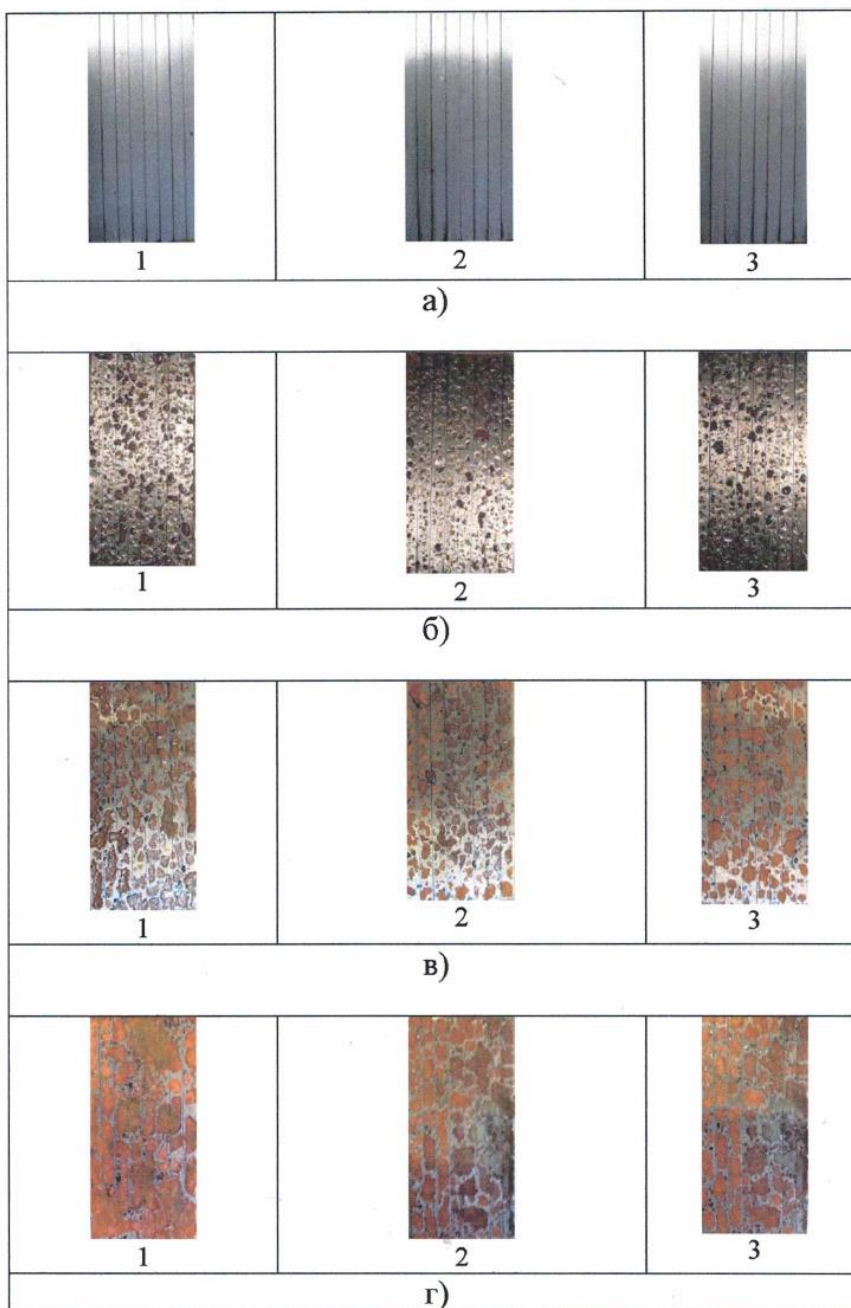


Рисунок 1 – Зовнішній вигляд поверхні зразків датчиків (1, 2, 3) після досліджень за відносної вологості повітря $98 \pm 2 \%$ при температурах: а) – плюс $24 \pm 2^\circ\text{C}$, б) – плюс $40 \pm 2^\circ\text{C}$, в) – плюс $50 \pm 2^\circ\text{C}$, г) – плюс $70 \pm 2^\circ\text{C}$.

36-2/1061



1



2



3

а)



1



2



3

б)



1



2



3

в)



1



2



3

г)

Рисунок 2– Зовнішній вигляд поверхні зразків датчиків (1, 2, 3) після досліджень за відносної вологості повітря $75 \pm 2\%$ при температурах: а) – плюс $24 \pm 2^\circ\text{C}$, б) – плюс $40 \pm 2^\circ\text{C}$, в) – плюс $50 \pm 2^\circ\text{C}$, г) – плюс $70 \pm 2^\circ\text{C}$.

36-2/1061

Таблиця 1 – Результати вимірювання швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі в контрольованих умовах за методом поляризаційного опору за допомогою восьмиелектродного датчика (модель 4), за різних температур повітря та відносній вологості $98 \pm 2 \%$

Умови досліджень			№ зразка датчика						Середнє значення швидкості корозії, мм/рік
темпе- ратура, °C	відносна воло- гість, %	темпера- тура поверхні датчика, °C	1		2		3		
			Сила струму, А	Швидкість корозії, мм/рік	Сила струму, А	Швидкість корозії, мм/рік	Сила струму, А	Швидкість корозії, мм/рік	
24±2	98 ±2	від 22 до 24	2,1×10 ⁻⁶	0,02324	2,3×10 ⁻⁶	0,02545	1,6×10 ⁻⁶	0,01771	0,022
40±2	98 ±2	від 21 до 39	1,18×10 ⁻⁵	0,13059	3,50×10 ⁻⁶	0,03873	6,60×10 ⁻⁶	0,07304	0,081
50±2	98 ±2	від 21 до 48	9,90×10 ⁻⁵	0,10956	3,10×10 ⁻⁵	0,34307	1,34×10 ⁻⁵	0,14829	0,20
70±2	98 ±2	від 39 до 68	2,90×10 ⁻⁵	0,32093	2,30×10 ⁻⁵	0,25453	6,70×10 ⁻⁵	0,74147	0,44

36-2/1061

Таблиця 2 – Результати вимірювання швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі в контрольованих умовах за методом поляризаційного опору за допомогою восьмиелектродного датчика (модель 4), за різних температур повітря та відносній вологості $75 \pm 2 \%$

Умови досліджень			№ зразка датчика						Середнє значення швидкості корозії, мм/рік
темпе- ратура, °C	відносна воло- гість, %	темпера- тура поверхні датчика, °C	1		2		3		
			Сила струму, А	Швидкість корозії, мм/рік	Сила струму, А	Швидкість корозії, мм/рік	Сила струму, А	Швидкість корозії, мм/рік	
24±2	75 ±2	від 22 до 24	9,00×10 ⁻⁹	1,00×10 ⁻⁶	4,00×10 ⁻¹⁰	4,00×10 ⁻⁶	4,00×10 ⁻¹⁰	4,00×10 ⁻⁶	6,33×10 ⁻⁶
40±2	75 ±2	від 21 до 39	3,50×10 ⁻⁹	3,87×10 ⁻⁵	1,00×10 ⁻⁹	1,11×10 ⁻⁵	1,40×10 ⁻⁹	1,54×10 ⁻⁵	2,18×10 ⁻⁵
50±2	75 ±2	від 21 до 48	6,00×10 ⁻⁹	6,64×10 ⁻⁵	3,90×10 ⁻⁹	4,32×10 ⁻⁵	3,70×10 ⁻⁹	4,0947×10 ⁻⁵	5,02×10 ⁻⁵
70±2	75 ±2	від 39 до 68	2,80×10 ⁻⁸	3,099×10 ⁻⁴	1,10×10 ⁻⁸	1,22×10 ⁻⁴	1,30×10 ⁻⁸	1,4387×10 ⁻⁴	1,92×10 ⁻⁴

Додаток В

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Компанія Баркор»,

к.х.н.



П.М. Логвиненко

2012 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заст. керівника програми,

заст. директора

ІЕЗ ім. Є.О. Патона,

академік НАН України



Л.М. Добанов

«30»

2012 р.

АКТ

перевірки працездатності багатоелектродних датчиків для визначення швидкості атмосферної корозії в тонких плівках електроліту в умовах складського приміщення для зберігання хімічних речовин для виробництва мастильних матеріалів ТОВ «Компанія Баркор»

Ми, що нижче підписалися:

Ст. наук. співробітник ІЕЗ ім. Є.О. Патона, к.х.н.

Мол. наук. співробітник ІЕЗ ім. Є.О. Патона

Провідний інженер ІЕЗ ім. Є.О. Патона

Головний інженер ТОВ «Компанія Баркор»

Л.І.Ниркова

С.О. Осадчук

С.Л. Мельничук

М.М. Приходько

склали цей акт у тому, що згідно з угодою про науково-технічну співпрацю між ІЕЗ ім. Є.О. Патона та ТОВ «Компанія Баркор», проведена перевірка працездатності багатоелектродних датчиків для визначення швидкості атмосферної корозії в тонких плівках електроліту в умовах складського приміщення із сталевими опорними конструкціями призначеного для зберігання хімічних речовин при виробництві змащувальних матеріалів протягом 5 місяців: квітень-вересень 2012 р.

Отримано, що швидкість миттєвої корозії в умовах корозійно-активного атмосферного середовища складського приміщення за вищезгаданий період часу становила від $9,2 \times 10^{-4}$ до $2,2 \times 10^{-3}$ мм/рік, в умовах зміни температур від 13,0 до 26 °C та відносної вологості повітря від 26 до 59%.

Встановлено, що датчики швидкості атмосферної корозії є працездатними в умовах експлуатації складського приміщення зберігання хімічних реактивів.

Ст. наук. співробітник ІЕЗ
ім. Є.О. Патона, к.х.н.

Мол. наук. співробітник
ІЕЗ ім. Є.О. Патона

Провідний інженер
ІЕЗ ім. Є.О. Патона

Головний інженер ТОВ
«Компанія Баркор»

Л.І.Ниркова

С.О. Осадчук

С.Л. Мельничук

М.М. Приходько

9 вересня 2012 р.
(дата)

Додаток Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Компанія Баркор»,

к.х.н.

П.М. Логвиненко
«15» листопада 2012 р.**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Заст. керівника програми,

заст. директора

ІЕЗ ім. Є.О. Патона,

академік ІАН України

Л.М. Лобанов
«30» листопада 2012 р.**АКТ**

впровадження багатоелектродних датчиків для визначення швидкості атмосферної корозії в умовах складського приміщення для зберігання хімічних речовин для виробництва мастильних матеріалів ТОВ «Компанія Баркор»

Ми, що нижче підписалися:

Ст. наук. співробітник ІЕЗ ім. Є.О. Патона, к.х.н.

Мол. наук. співробітник ІЕЗ ім. Є.О. Патона

Провідний інженер ІЕЗ ім. Є.О. Патона

Головний інженер ТОВ «Компанія Баркор»

Л.І.Ниркова

С.О. Осадчук

С.Л. Мельничук

М.М. Приходько

склали цей акт у тому, що згідно з угодою про науково-технічну співпрацю між ІЕЗ ім. Є.О. Патона та ТОВ «Компанія Баркор», багатоелектродні датчики для визначення швидкості атмосферної корозії впроваджені для моніторингу корозійної активності атмосферного повітря відносно сталевих опорних конструкцій складського приміщення для зберігання хімічних речовин при виробництві змащувальних матеріалів протягом 8 місяців: квітень-грудень 2012 р.

Проведено навчання інженерів компанії щодо контролювання стану атмосферного середовища, шляхом визначення та оцінювання миттєвої швидкості атмосферної корозії за допомогою багатоелектродних датчиків.

Швидкість корозії сталевих конструкцій за вищезгаданий період часу становить від $9,2 \times 10^{-4}$ до $2,2 \times 10^{-3}$ мм/рік, в умовах зміни температур від плюс 13,0 до плюс 26 °C та відносної вологості повітря від 26 до 59%, що свідчить про задовільний стан зберігання агресивних хімічних речовин для виготовлення змащувальних матеріалів, які застосовують в оборонній галузі.

Корозійна активність атмосферного повітря складського приміщення визначена як інертна.

Ст. наук. співробітник ІЕЗ
ім. Є.О. Патона, к.х.н.Мол. наук. співробітник
ІЕЗ ім. Є.О. ПатонаПровідний інженер
ІЕЗ ім. Є.О. ПатонаГоловний інженер ТОВ
«Компанія Баркор»15 листопада 2012 р.
(дата)

Л.І.Ниркова

С.О. Осадчук

С.Л. Мельничук

М.М. Приходько

Додаток Д

ЗАТВЕРДЖУЮДиректор ТОВ «Компанія Баркор»,
к.х.н.П.М. Логвиненко
«11 листопада 2012 р.**ЗАТВЕРДЖУЮ**Заст. керівника програми,
заст. директора
ІЕЗ ім. Є.О. Патона,
академік НАН УкраїниЛ.М. Лобанов
«11 листопада 2012 р.**АКТ**

впровадження методики моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації за допомогою багатоелектродних датчиків для визначення швидкості корозії в тонких плівках електроліту в умовах складського приміщення для зберігання хімічних речовин для виробництва мастильних матеріалів ТОВ «Компанія Баркор»

Ми, що нижче підписалися:

Ст. наук. співробітник ІЕЗ ім. Є.О. Патона, к.х.н.

Л.І. Ниркова

Мол. наук. співробітник ІЕЗ ім. Є.О. Патона

С.О. Осадчук

Провідний інженер ІЕЗ ім. Є.О. Патона

С.Л. Мельничук

Інженер II категорії ІЕЗ ім. Є.О. Патона

Н.О. Гапула

Головний інженер ТОВ «Компанія Баркор»

М.М. Приходько

склали цей акт у тому, що згідно з угодою про науково-технічну співпрацю між ІЕЗ ім. Є.О. Патона та ТОВ «Компанія Баркор» впроваджена методика моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації за допомогою багатоелектродних датчиків для визначення швидкості атмосферної корозії (далі – датчики) з метою визначення корозійної активності атмосферного повітря відносно сталевих опорних конструкцій складського приміщення для зберігання хімічних речовин при виробництві змащувальних матеріалів протягом 8 місяців: квітень-грудень 2012 р.

Датчики були встановлені в місцях, де можливе затримування вологи, попадання атмосферних опадів горизонтально та під кутом, безпосередньо на металевій конструкції.

Миттєва швидкість корозії у атмосферному повітрі складського приміщення визначена за допомогою датчиків за період часу квітень-грудень 2012 р. становила від $9,2 \times 10^{-4}$ до $2,2 \times 10^{-3}$ мм/рік в умовах зміни температур від плюс 13,0 до плюс 26 °С та відносної вологості повітря від 26 до 59%.

Максимального значення $2,2 \times 10^{-3}$ мм/рік вона досягала в літній період часу за температури плюс 26 °С, при градієнті температур між температурою поверхні датчика та оточуючого повітря близько 2 °С. Корозійна активність атмосферного повітря складського приміщення визначена як інертна згідно з п'ятибальною шкалою корозійної активності, що свідчить про задовільний стан зберігання агресивних хімічних речовин для виготовлення змащувальних матеріалів, які застосовують в оборонній галузі.

Були надані рекомендації з захисту металевих конструкцій у складському приміщенні, а саме: рекомендовано проводити провітрювання у приміщенні та зменшити вплив атмосферних опадів та попадання пилу шляхом закриття щілин на ділянці з вентилятором.

Проведено навчання інженерів компанії щодо контролювання стану атмосферного середовища, шляхом визначення та оцінювання миттєвої швидкості атмосферної корозії за допомогою багатоелектродних датчиків.

Встановлено, що методика моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації в умовах експлуатації складського приміщення зберігання хімічних реактивів є працездатною та може бути застосована для визначення корозійної активності середовища в замкнених об'єктах.

Ст. наук. співробітник
ІЕЗ ім. Є.О. Патона,
к.х.н.



Л.І. Ниркова

Мол. наук.
співробітник
ІЕЗ ім. Є.О. Патона



С.О. Осадчук

Провідний інженер
ІЕЗ ім. Є.О. Патона



С.Л. Мельничук

Інженер II категорії
ІЕЗ ім. Є.О. Патона



Н.О. Гапула

Головний інженер ТОВ
«Компанія Баркор»



М.М. Приходько

Додаток Е

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л. І., Поляков С. Г., Осадчук С. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2011. № 5. С.593–598. (Здобувачем розроблена програма досліджень, виконана частина експериментальних досліджень і обробка результатів, а також участь у написанні статті. Видання входить до наукометричної бази SCOPUS).

2. Дослідження атмосферної корозії вуглецевої сталі за умов утворення адсорбційних та фазових плівок вологи / Ниркова Л. І., Осадчук С. О., Рибakov А. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2012. № 5. С. 117–123. (Здобувачеві належить ідея дослідження, виконана частина експериментальних досліджень та узагальнення результатів, написання статті у співпраці з науковим керівником к.х.н. Л.І. Нирковою. Видання входить до наукометричної бази SCOPUS).

3. Осадчук С. А., Ныркова Л. И., Фатеев Ю. Ф. Особенности катодных и анодных реакций на углеродистой стали в зависимости от глубины погружения в нейтральный раствор. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну : серія «Технічні науки»*. 2019. № 5 (138). С. 87–96. DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.10. (Здобувачем виконані дослідження, написана стаття у співпраці з науковим керівником, к.х.н., Л.І. Нирковою та к.х.н., Фатєєвим Ю.Ф. Видання входить до наукометричної бази Google Scholar).

4. Осадчук С. О., Ниркова Л. І., Букет О. І. Вплив числа електродних пар на похибку електрохімічного давача поляризаційного опору для вимірювання швидкості атмосферної корозії. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну : серія «Технічні науки»*. 2019. № 6 (140). С. 112–124. DOI: <https://doi.org/10.30857/1813-6796.2019.6.11> (Здобувачем виконані аналітичні дослідження, написана стаття у співпраці з науковим керівником,

к.х.н., Л.І. Нирковою та к.т.н., О.І. Букемом. Видання входить до наукометричної бази Google Scholar).

5. Разработка датчика для определения скорости коррозии сварных металлоконструкций в атмосферных условиях / Осадчук С. А., Ныркова Л. И., Поляков С. Г., Мельничук С. Л., Гапула Н. О. *Автоматическая сварка*. 2011, № 7. С. 50–53. (Здобувачем разом із співробітниками проведено експериментальні дослідження, оброблення та узагальнення результатів, а також написання статті).

6. Пат. № 62693 Україна, МПК⁸ G 01 N 17/00, G 01 N 23/46. Давач для вимірювання швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій / Поляков С. Г., Ниркова Л. І., Осадчук С. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О., Яковенко Г. М.; заявник та патентовласник ІЕЗ ім. Є. О. Патона. № u2011 01569 ; заявл. 11.02.2011 ; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17. (Здобувачем розвинута ідея д.т.н. Полякова С.Г. створення давача, самостійно розроблена технологія виготовлення давача, участь у виготовленні давача, написанні та оформленні патенту).

7. Пат. № 70510 Україна, МПК⁸ G 01 N 17/00, G 01 N 23/00. Давач для вимірювання швидкості корозії в тонких плівках / Ниркова Л. І., Осадчук С. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О., Яковенко Г. М.; заявник та патентовласник ІЕЗ ім. Є. О. Патона. № u2011 15328 ; заявл. 26.12.2011 ; опубл. 11.06.2012, Бюл. № 11. (Здобувачеві належить ідея створення, розроблення технології виготовлення, участь у виготовленні давача, написання та оформлення патенту у співпраці з науковим керівником, к.х.н., Л.І. Нирковою).

8. Пат. № 84374 Україна, МПК⁸ G 01 N 17/00, G 01 N 17/04. Спосіб оцінювання корозійного стану металевої конструкції під захисним покривом / Ниркова Л. І., Рибаків А. О., Осадчук С. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О., Яковенко Г. М.; заявник та патентовласник ІЕЗ ім. Є. О. Патона. № u 2012 14946 ; заявл. 26.12.2012 ; опубл. 25.10.2013, Бюл. № 20. (Здобувачеві належить ідея способу оцінювання, написання та оформлення патенту).

9. Осадчук С., Ныркова Л., Мельничук С. Влияние количества электродных пар на чувствительность электрохимических датчиков скорости атмосферной коррозии. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry:*

Monograph / Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Buket O. I., Khomenko V. G.; editor-in-chief Barsukov V. Z. Kyiv.: KNUTD, 2016. P. 166–170. (Здобувачем разом із співавторами висунуті критерії щодо розроблення електрохімічного давача швидкості атмосферної корозії, написана стаття).

10. Методичний підхід до визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л., Осадчук С., Мельничук С., Гапула Н., Тупчієнко О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. Спец. випуск. 2012. № 9. С. 334–339. (Здобувачем запропоновано методичний підхід до досліджень, виконана частина експериментальних досліджень і обробка результатів, а також участь у написанні статті).

11. Осадчук С., Ниркова Л., Рыбаков А. Методичні аспекти моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії в замкнутих об'ємах. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. Спец. випуск. 2014. № 10. С. 500–504. (Здобувачем разом із співавторами запропонована методика моніторингу, написана стаття).

12. Осадчук С. А., Ныrkova Л. И., Рыбаков А. А. Методика мониторинга и прогнозирования защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии / *Фундаментальные и прикладные проблемы науки*. Материалы VIII Международного симпозиума. Москва, 2013. Т.4. С. 3–11. (Здобувачеві разом з науковим керівником Л.І. Нирковою належить створення концепції методики моніторингу, виконана частина експериментальних досліджень та часткова обробка результатів, узагальнення результатів, написання статті).